

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 25 · HEFT 8 · APRIL 1936

Erdabsorption bei vertikalen Dipolantennen in großer Höhe über ebener Erde

Von K. F. Niessen

(Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven-Holland)

(Mit 3 Figuren)

Zusammenfassung

Wenn ein vertikaler Dipolsender sich in einer Höhe h oberhalb der ebenen Erde befindet, wird von der gesamten ausgestrahlten Energie ein Teil T in der Erde absorbiert, der in Formel (11) angegeben wird. Diese gilt für große Werte von $\alpha = \frac{4\pi h}{\lambda}$. (λ = Wellenlänge). Die benötigten Koeffizienten $T(\infty)$, K_2 , K_3 und K_4 hängen nach (21), (22) und (24) vom Absolutwert n und dem Argument $\chi/2$ des komplexen Brechungsindex ab, welche selber wiederum aus den Bodenkonstanten: Dielektrizitätskonstante ϵ_2 und Leitvermögen σ (elektromagnetisch gemessen) nach (1) und (5) berechnet werden können. Statt (21), (22) und (24) genügen praktisch meist (unter Vernachlässigung von $1/n^3$ gegen 1) die viel einfacheren Gl. (21), (26) und (27).

Für eine bestimmte Bodenart wurde T als Funktion von h/λ in Fig. 2 angegeben, und zwar für $\lambda = 20$ und 30 m (wozu gehörten $n = 5,3$; $\chi = 37^\circ$ bzw. $n = 6$; $\chi = 45^\circ$). Es ergab sich, daß eine Dipolhöhe gleich einer ungeraden Zahl Viertelwellenlängen zu empfehlen ist. Weiter wird in Fig. 3 die Größe $T/T(\infty)$ für diese Fälle als Funktion von h/λ angegeben und es ergibt sich, daß schon bei einer Höhe $h \sim 4\lambda$ die Erdabsorption praktisch so weit erniedrigt ist, als wäre der Dipol unendlich weit entfernt [$T = T(\infty)$].

1. Reihenentwicklung des absorbierten Energieteiles nach negativen Potenzen der Dipolhöhe, gemessen in Wellenlänge

In zwei vorigen Arbeiten¹⁾ wurde die Erdabsorption in der drahtlosen Telegraphie bei Vertikalantennen zuerst in allgemeiner Form berechnet und dann die Formel auf den Fall relativ kleiner Dipolhöhe spezialisiert. Dabei wurden noch andere Beschränkungen

1) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 162. 1935; [5] 24. S. 31. 1935.

hinzugenommen. Die erste Arbeit bezog sich nämlich auf diejenigen Fälle von Bodenart und Wellenlänge, bei denen der Verschiebungsstrom in der Erde klein blieb im Vergleich zum Leistungsstrom. Später wurde dann in der zweiten Arbeit der allgemeinere Fall betrachtet, daß beide Ströme auch von gleicher Größenordnung sein konnten oder sogar der Verschiebungsstrom weit größer als der Leistungsstrom. Die betreffende Endformel enthielt das Resultat der ersten Arbeit als Spezialfall.

In beiden Arbeiten war aber (zur Erzielung einfacher Endformeln) für das Verhältnis von Dipolhöhe h und Wellenlänge λ angenommen:

$$\frac{h}{\lambda} \ll \frac{n}{10},$$

wobei n der Absolutwert des Brechungsindex¹⁾ ist,

$$(1) \quad n = \sqrt[4]{\epsilon_2^2 + (2c\sigma\lambda)^2}$$

mit:

ϵ_2 = Dielektrizitätskonstante der Erde,

σ = Leitvermögen der Erde (elektromagnetisch gemessen, in denselben Einheiten wie bei Sommerfeld und Zenneck)²⁾,

$c = 3,10^{10}$ (Lichtgeschwindigkeit),

λ = Wellenlänge in Zentimeter.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns beschäftigen mit dem entgegengesetzten Fall, nämlich relativ großer Dipolhöhe, und (wie in der zweiten Arbeit) sofort ein beliebiges Verhältnis zwischen Verschiebungs- und Leistungsstrom voraussetzen.

Den in der Erde verschwindenden Teil der Gesamtenergie des Senders nennen wir wiederum T , also $1 - T$ den in der Luft bleibenden Energieteil.

Die Grundlage für unsere jetzigen Berechnungen bildet wiederum Formel (34) aus der zweiten Arbeit, wo bis dort die Dipolhöhe noch nicht spezialisiert war. Die erwähnte Formel lautet:

$$(2) \quad \frac{T}{1-T} = \frac{\int_0^1 \frac{A(u-u^3)}{(u+A)^2+B^2} du + \int_0^\infty e^{-au} \frac{D(u+u^3)}{(u+C)^2+D^2} du}{\frac{1}{4} \int_0^1 (1-u^2) \left[\left\{ \cos \alpha u + \frac{u^2-A^2-B^2}{(u+A)^2+B^2} \right\}^2 + \left\{ \sin \alpha u + \frac{2uB}{(u+A)^2+B^2} \right\}^2 \right] du}$$

1) Das Argument $\chi/2$ des Brechungsindex folgt aus
 $\epsilon_2 + i 2c\sigma\lambda = n^2 e^{i\chi}$.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 28. S. 665. 1909; J. Zenneck, Ann. d. Phys. 28. S. 859. 1907.

mit

$$(3) \quad \left. \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\} = \frac{\sqrt{M}}{n^2} \sin \left(\chi + \frac{\psi}{2} \right), \quad \left. \begin{array}{l} C \\ D \end{array} \right\} = \frac{\sqrt{N}}{n^2} \cos \left(\chi + \frac{\psi}{2} \right).$$

$$(4) \quad \left. \begin{array}{l} M \\ N \end{array} \right\} = \sqrt{(\epsilon_2 - 1 \pm u^2)^2 + (2 c \sigma \lambda)^2}.$$

$$(5) \quad \operatorname{tg} \chi = \frac{2 c \sigma \lambda}{\epsilon_2} \quad 0 < \chi < \frac{\pi}{2}.$$

$$(6) \quad \operatorname{tg} \left\{ \frac{\psi}{\varphi} \right\} = \frac{-2 c \sigma \lambda}{\epsilon_2 - 1 \pm u^2} \quad \frac{\pi}{2} < \frac{\psi}{\varphi} < \pi.$$

Die Dipolhöhe h trat nur auf in:

$$\alpha = \frac{4 \pi h}{\lambda}.$$

Für sehr große Höhen ($\alpha \rightarrow \infty$) wollen wir den absorbierten Energieteil mit $T(\infty)$ bezeichnen. Dieser berechnet sich aus (2), wenn darin überall unter den Integralzeichen

$$\begin{aligned} & \sin^2 \alpha u, \quad \cos^2 \alpha u \text{ durch } \frac{1}{2}, \\ & e^{-\alpha u}, \quad \sin \alpha u, \quad \cos \alpha u \text{ durch } 0 \end{aligned}$$

ersetzt wird, was den unendlich raschen Zeichenwechsel von $\sin \alpha u$ und $\cos \alpha u$, bzw. die große Dämpfung durch $e^{-\alpha u}$ ausdrückt, wenn α groß ist und u von 0 bis 1 oder ∞ geht.

Der sich dann ergebende Ausdruck für $T(\infty)$ kann noch durch elementare Umformungen auf die Form gebracht werden:

$$(7) \quad T(\infty) = 3 \int_0^1 \frac{A(u - u^3)}{(u + A)^2 + B^2} du.$$

Bei endlichen, d. h. nicht sehr großen Dipolhöhen, sind diese Vereinfachungen natürlich nicht erlaubt und müssen wir uns an (2) halten, woraus unter Benutzung der soeben definierten Größe $T(\infty)$ folgt:

$$(8) \quad T = \frac{T(\infty) + 3 \int_0^\infty e^{-\alpha u} h(u) du}{1 + 3 \int_0^\infty e^{-\alpha u} h(u) du + \frac{3}{2} \int_0^1 (1 - u^2) [f(u) \cos \alpha u + g(u) \sin \alpha u] du}$$

mit

$$(9a) \quad f(u) = \frac{u^2 - A^2 - B^2}{(u + A)^2 + B^2}.$$

$$(9b) \quad g(u) = \frac{2 u B}{(u + A)^2 + B^2}.$$

$$(9c) \quad h(u) = \frac{D(u + u^3)}{(u + C)^2 + D^2}.$$

Diese Absorptionsformel, bei der Bodenart, Wellenlänge und Dipolhöhe noch ganz beliebig gelassen wurden, werden wir nun durch die Annahme relativ großer Dipolhöhe ($\alpha \gg 1$) sehr stark vereinfachen können, und wir wollen dann versuchen, durch eine Entwicklung nach Potenzen von $1/\alpha$ auch den Fall nicht sehr großer Dipolhöhen ($\frac{h}{\lambda} \sim 1$) zu erfassen.

Dazu entwickeln wir durch wiederholte partielle Integration:

$$\int_0^\infty e^{-\alpha u} h(u) du = \frac{h(0)}{\alpha} + \frac{h'(0)}{\alpha^2} + \frac{h''(0)}{\alpha^3} + \frac{h'''(0)}{\alpha^4} + \dots$$

Nach dreifacher partieller Integration, jedesmal unter Benutzung von

$$\cos \alpha u = \frac{1}{\alpha} d \cdot \sin \alpha u, \quad \sin \alpha u = -\frac{1}{\alpha} d \cdot \cos \alpha u,$$

findet man [am leichtesten, wenn zu gleicher Zeit eine Taylorreihe für $f(u)$ oder $g(u)$ angesetzt wird]:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (1-u^2) f(u) \cos \alpha u du &= -\frac{2f(1) \cos \alpha + f'(0)}{\alpha^2} \\ &+ \frac{[2f(1) + 4f'(1)] \sin \alpha}{\alpha^3} + \frac{6[f''(1) + f'''(1)] \cos \alpha - [6f'(0) - f'''(0)]}{\alpha^4}, \\ \int_0^\infty (1-u^2) g(u) \sin \alpha u du &= \frac{g(0)}{\alpha} - \frac{2g(1) \sin \alpha}{\alpha^2} \\ &+ \frac{2g(0) - g''(0) - [2g(1) + 4g'(1)] \cos \alpha}{\alpha^3} + \frac{6[g'(1) + g''(1)] \sin \alpha}{\alpha^4} + \dots \end{aligned}$$

Man sieht sofort, daß $g(0) = h(0) = 0$, so daß Entwicklungen nach $1/\alpha$ erst mit $1/\alpha^2$ anfangen.

Werden diese nun im Ausdruck (8) für T benutzt, so bekommt man T in der Gestalt:

$$(10) \quad T = \frac{T(\infty) + 3 \sum_{i=2}^{i=4} \frac{h_{(0)}^{(i-1)}}{\alpha^i}}{1 + 3 \sum_{i=2}^{i=4} \frac{L_i}{\alpha^i}},$$

wo die Koeffizienten L_i aus α und den Werten von f , g und h und ihren ein- und mehrfachen Differentialquotienten bei $u=0$ und $u=1$ aufgebaut sind.

Die Absorptionsformel (10) läßt sich auch in die Form bringen:

$$(11) \quad T = T(\infty) \left[1 + \frac{K_2}{\alpha^2} + \frac{K_3}{\alpha^3} + \frac{K_4}{\alpha^4} + \dots \right],$$

wo K_2 , K_3 , $K_4 \dots$ aufgebaut sind aus den L_i , $h_{(0)}^{(i)}$ und $T(\infty)$.

2. Berechnung der Koeffizienten K

Für die Koeffizienten K brauchen wir in erster Linie die Werte von $f(u)$, $g(u)$ und $h(u)$ und ihre (einfachen und mehrfachen) Differentialquotienten bei $u = 0$ und $u = 1$. Die Funktionen $f(u)$, $g(u)$ und $h(u)$ sind recht kompliziert, da in (9) die Größen A , B , C und D auch noch von u abhängen, und zwar nach (3) bis (6) in äußerst verwickelter Weise. Deshalb hatten wir in den vorigen Arbeiten A bis D durch ihre von u unabhängigen Werte ersetzt, die sie nur bei großen Werten von ϵ_2 annehmen, infolgedessen war die dort gefundene Formel nur im Falle einer Erdoberfläche aus Wasser oder feuchtem Boden ($\epsilon_2 = 80$ und 10) bei beliebiger Wellenlänge gültig; bei trocknem Boden dagegen war sie nur für lange Wellen anwendbar.

Jetzt wollen wir die u -Abhängigkeit der Größen A bis D in einer ersten Näherung berücksichtigen, so daß wir eine Absorptionsformel erwarten können, die für jede praktisch vorkommende Bodenart und jede Wellenlänge anwendbar ist, und bei der nur größere Dipolhöhen vorauszusetzen sind. Für relativ kleine Dipolhöhen haben wir aber unsere früher erwähnten Formeln.

Die u -Abhängigkeit von A und B röhrt davon her, daß ψ und M Funktionen von u sind. Setzt man in:

$$(12) \quad \begin{cases} \operatorname{tg} \psi = \frac{-2c\sigma\lambda}{u^2 + (\epsilon_2 - 1)}, \\ \psi = \frac{\pi}{2} + \psi', \end{cases}$$

wo ψ' nach (6) im ersten Quadranten liegt, so folgt aus (6):

$$(13) \quad \operatorname{tg} \psi' = \frac{1 - k(u)}{\operatorname{tg} \chi},$$

wenn wir definieren:

$$k(u) = \frac{1 - u^2}{\epsilon_2},$$

welche Größe klein ist, weil u in A und B von 0 bis 1 gehen muß und für jede praktisch vorkommende Bodenart gilt:

$$\epsilon_2 \geq 4.$$

Wegen der Kleinheit von $k(u)$ folgt aus (13):

$$\psi' = \frac{\pi}{2} - \chi + \chi(u),$$

wo $\chi(u)$ eine andere kleine Größe ist. Werden bei der Berechnung von $\chi(u)$ aus (13) Terme wie $k^2(u)$, $\chi(u)k(u)$ usw. gegen 1 vernachlässigt, so kommt schließlich:

$$\psi = \pi - \chi - \frac{1}{2}k(u)\sin 2\chi.$$

In analoger Weise berechnet man:

$$M = \sqrt{\{e_2 - (1 - u^2)\}^2 + (2 c \sigma \lambda)^2} \\ = n^2 \left[1 - \frac{e_2^2}{n^4} k(u) \right] = n^2 [1 - \cos^2 \chi \cdot k(u)],$$

wobei die aus (1) und (5) folgende Beziehung:

$$(14) \quad e_2 = n^2 \cos \chi$$

benutzt wurde.

Bei Substitution der gefundenen angenäherten Ausdrücke für ψ und M ergibt sich aus (3) für die gesuchte u -Abhängigkeit von A und B :

$$(15a) \quad A = \frac{1}{n} \cos \frac{\chi}{2} \cdot \left[1 - \left(\cos \chi - \frac{1}{2} \right) \cos \chi \cdot \frac{1 - u^2}{e_2} \right]$$

$$(15b) \quad B = -\frac{1}{n} \sin \frac{\chi}{2} \left[1 - \left(\cos \chi + \frac{1}{2} \right) \cos \chi \cdot \frac{1 - u^2}{e_2} \right].$$

Werden die Terme mit $\frac{1 - u^2}{e_2}$ fortgelassen, so bleiben nur die früher genommenen konstanten Werte übrig. —

Die u -Abhängigkeit von C und D berücksichtigen wir annähernd folgendermaßen. Sie röhrt davon her, daß φ und N Funktionen von u sind. Schreiben wir

$$(16) \quad \frac{2 c \sigma \lambda}{e_2 - 1} = \operatorname{tg} \mu.$$

So ist μ in ähnlicher Weise wie χ nur von Bodenart und Wellenlänge abhängig. Die Definitionsgleichung (6) für φ lautet dann:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\operatorname{tg} \mu}{1 - \frac{u^2}{e_2 - 1}}.$$

Wir wollen jetzt

$$\frac{u^2}{e_2 - 1} = k'(u)$$

als klein ansehen. An sich wäre das, trotz $e_2 \geq 4$, sicher nicht erlaubt: C und D stehen nämlich in Integralen [vgl. (2)], in denen u von 0 bis ∞ geht. Da der Integrand aber auch jedesmal den Faktor e^{-au} enthält, werden die Integrale praktisch nicht durch den Fehler beeinflußt, der begangen wird, wenn $k'(u)$ überall als klein angesehen wird. Setzen wir

$$\varphi = \frac{\pi}{2} + \varphi',$$

wo φ' nach (6) im ersten Quadranten liegen muß, so folgt aus (17):

$$(18) \quad \operatorname{tg} \varphi' = \frac{1 - k'(u)}{\operatorname{tg} \mu},$$

also wegen der Kleinheit von $k'(u)$:

$$\varphi' = \frac{\pi}{2} - \mu + \chi'(u),$$

wo $\chi'(u)$ wiederum eine kleine Größe ist. Bei Substitution in (18) ergibt sich bei Vernachlässigung von Termen mit $k'^2(u)$, $k'(u)\chi'(u)$, usw. gegen 1:

$$\varphi = \pi - \mu - \frac{1}{2} k'(u) \sin 2\mu.$$

In der Definitionsgleichung (4) von N führen wir ein:

$$(19) \quad \sqrt{(\varepsilon_2 - 1)^2 + (2c\sigma\lambda)^2} = m,$$

so daß m in fast derselben Weise wie n von Bodenart und Wellenlänge abhängt. Wir erhalten dann mit ähnlichen Vernachlässigungen wie soeben:

$$N = m^2 \left[1 - \frac{(\varepsilon_2 - 1)^2}{m^4} k'(u) \right] = m^2 [1 - \cos^2 \mu \cdot k'(u)]$$

unter Benutzung der aus (16) und (19) folgenden Beziehung:

$$\varepsilon_2 - 1 = m^2 \cos \mu.$$

Mit den gefundenen angenäherten φ - und W -Werten ergeben sich dann Ausdrücke für C und D , die aufgebaut sind aus n , χ , m , μ und $k'(u)$.

Die u -Abhängigkeit von C und D ist hierdurch angenähert gefunden, denn μ und m hängen ebenso wie χ und n in bekannter Weise allein von Bodenart und Wellenlänge ab.

Jedoch können wir diese Ausdrücke noch weiter vereinfachen, indem wir sowieso schon benutzte Vernachlässigungen konsequent durchführen. Wir haben oben jedesmal vernachlässigt

$$\left(\frac{1 - u^2}{\varepsilon_2} \right)^2 \text{ gegen } 1,$$

denn $k(u)$ wurde nur in erster Potenz beibehalten. Deshalb dürfen wir auch in der aus (16) und (5) folgenden Beziehung

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{1}{1 - \frac{1}{\varepsilon_2}} \operatorname{tg} \chi$$

μ durch χ ausdrücken unter Vernachlässigung von $(1/\varepsilon_2)^2$ gegen 1 und finden dann:

$$\mu = \chi + \frac{\sin \chi}{n^2}.$$

Um auch m durch n ausdrücken zu können, schreiben wir nach (19) und (1):

$$m = n \left[1 - \frac{2\varepsilon_2 - 1}{n^4} \right]^{1/4}.$$

Hierbei können wir (wie früher) $1/n^4$ neben 1 fortlassen, aber nicht ϵ_2/n^4 , weil letzteres von der Ordnung $1/n^2$ ist. Es ergibt sich dann:

$$m = n \left(1 - \frac{\epsilon_2}{2n^4} \right) = n \left(1 - \frac{\cos \chi}{2n^2} \right).$$

Werden diese in n und χ ausgedrückten μ - und m -Werte benutzt, so findet man für die gesuchte u -Abhängigkeit von C und D :

$$(20a) \quad C = -\frac{1}{n} \sin \frac{\chi}{2} \cdot \left[1 - \frac{\left(\cos \chi + \frac{1}{2} \right) (1 + u^2)}{n^2} \right],$$

$$(20b) \quad D = \frac{1}{n} \cos \frac{\chi}{2} \cdot \left[1 - \frac{\left(\cos \chi - \frac{1}{2} \right) (1 + u^2)}{n^2} \right],$$

wovon früher nur die ersten Terme berücksichtigt wurden. Substituiert man die gefundenen Ausdrücke (15) und (20) für A bis D in die Definitionsgleichung (9) für $f(u)$, $g(u)$ und $h(u)$, so erscheinen diese in der Form:

$$f(u) = \frac{-p + qu^2}{p + ru + su^2 + tu^3}$$

$$g(u) = -\frac{Pu + Qu^3}{p + ru + su^2 + tu^3}$$

$$h(u) = \frac{(E + Fu^2)(u + u^3)}{G + Hu + Ju^2 + Ku^3},$$

wo die Koeffizienten einfache hier nicht näher angegebene Funktionen von n und χ sind. Aus diesen Formeln können $f(u)$, $g(u)$, $h(u)$ und ihre einfachen und mehrfachen Differentialquotienten berechnet werden, die wir im Resultat (10) für die Koeffizienten L_i brauchten.

Neben den jetzt gefundenen Koeffizienten L_i brauchen wir für die Koeffizienten K_2 , K_3 , K_4 noch den Wert von $T(\infty)$, wofür die allgemeine Formel (7) angegeben wurde. Setzt man auch hier für die komplizierten Funktionen A und B ihre Näherungen (15) ein, so kommt:

$$(21) \quad T(\infty) = \frac{3}{n} \cos \frac{\chi}{2} \cdot J$$

mit

$$(22) \quad J = \int_0^1 \frac{(u - u^3) \left[1 + \frac{u^2 - 1}{n^2} \left(\cos \chi - \frac{1}{2} \right) \right]}{R(u)} du$$

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} R(u) = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{\cos \chi}{n^4} \right) + u \frac{2 \cos \frac{\chi}{2}}{n} \left(1 - \frac{\cos \chi - \frac{1}{2}}{n^2} \right) \\ \quad + u^2 + u^3 \frac{2 \cos \frac{\chi}{2}}{n^3} \left(\cos \chi - \frac{1}{2} \right). \end{array} \right.$$

Diesen J -Wert werden wir im folgenden Paragraphen berechnen. Vorläufig wollen wir ihn als bekannt voraussetzen und bei der Berechnung der K -Koeffizienten benutzen, für die wir dann schließlich finden:

$$(24) \quad \begin{cases} K_2 = \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{J} + 3 \cos \alpha - \frac{6}{n} \cos \left(\alpha - \frac{\chi}{2} \right) \\ K_3 = \frac{4n^3 \sin \frac{\chi}{2}}{J} - 3 \sin \alpha \\ K_4 = \frac{6n^4}{J} \left[1 - 2 \cos \chi - \frac{1 - \cos \alpha}{2n^2} - \frac{1}{n^3} \cos \left(\alpha - \frac{\chi}{2} \right) \right]. \end{cases}$$

3. Berechnung von $T(\infty)$

In der Beziehung (21):

$$T(\infty) = \frac{3}{n} \cos \frac{\chi}{2} \cdot J$$

wurde J mittels (22) definiert, so daß eventuell in einem bestimmten Fall von Bodenart und Wellenlänge $T(\infty)$ leicht durch graphische Integration genau zu bestimmen sein würde. Da aber in Wirklichkeit oft $n \gg 1$ ist, werden wir hier noch einen Näherungswert für J suchen, wobei $1/n^3$ neben 1 vernachlässigt wird. Diesen Näherungswert nennen wir J' .

Im Integrationsbereich $0 < u < 1$ ist der letzte Term des Nenners $R(u)$ (23) klein im Verhältnis zur Summe der übrigen Terme, denn diese Summe ist von der Ordnung 1 für $u = 1$ und von der Ordnung $1/n^2$ für $u = 0$.

Deshalb kann $1/R(u)$ nach der Binomialformel entwickelt werden; es genügen schon die ersten zwei Glieder dieser Entwicklung, so daß:

$$(25) \quad J \rightarrow J' = J_1 + \frac{\cos \chi - \frac{1}{2}}{n^2} J_2$$

mit

$$J_1 = \int_0^1 \frac{u - u^3}{u^2 + \frac{2u}{n} \cos \frac{\chi}{2} + \frac{1}{n^2}} du$$

$$J_2 = \int_0^1 \frac{(u - u^3)(u^2 - 1) \left(u^2 + \frac{1}{n^2} \right)}{\left(u^2 + \frac{2u}{n} \cos \frac{\chi}{2} + \frac{1}{n^2} \right)^2} du.$$

J_1 kann leicht streng berechnet und dann mittels $n \gg 1$ vereinfacht werden zu:

$$J_1 = \lg n - \frac{1}{2} - \frac{\chi}{2} \cotg \frac{\chi}{2} + \frac{4}{n} \cos \frac{\chi}{2} - \frac{(2 \cos \chi + 1) \lg n + \varphi_1(\chi)}{n^2}$$

mit:

$$\varphi_1(\chi) = \frac{1}{2} + \cos \chi + \left(\frac{1}{2} - \cos \chi \right) \chi \cotg \frac{\chi}{2}.$$

In der von uns gewünschten Annäherung brauchen wir in J_2 keine Terme, die für $n = \infty$ verschwinden, so daß eine langweilige strenge Berechnung von J_2 vermieden werden kann. Nach Substitution von $u = v/n$ zerlegt man J_2 nämlich in:

$$J_2 = - \int_0^n \frac{v(1+v^2)}{\left(v^2 + 2v \cos \frac{\chi}{2} + 1\right)^2} dv + \frac{2}{n^2} \int_0^n \frac{v^3(1+v^2) dv}{(v^2 + 2v \cos \frac{\chi}{2} + 1)^2} - \frac{1}{n^4} \int_0^\infty \frac{v^5(1+v^2) dv}{\left(v^2 + 2v \cos \frac{\chi}{2} + 1\right)^2}.$$

Die letzten zwei Integrale lassen sich sofort annähern durch

$$\int_0^n \frac{v^5}{v^4} dv = \frac{n^2}{2}, \quad \int_0^\infty \frac{v^7}{v^4} dv = \frac{n^4}{4}.$$

Das erste Integral wird in gewöhnlicher Weise zerlegt, wobei unter anderem auftritt:

$$\int_0^n \frac{dv}{\left(v^2 + 2v \cos \frac{\chi}{2} + 1\right)^i} \quad (i = 1, 2),$$

worin einfach $n = \infty$ gesetzt werden darf.

So entsteht sofort bei Vernachlässigung von $1/n^3$ neben 1:

$$J_2 = \frac{3}{4} - \lg n + \cotg^2 \frac{\chi}{2} \left[\frac{\chi}{\sin \chi} \left(1 + \sin^2 \frac{\chi}{2} \right) - 1 \right].$$

Bei Substitution der gefundenen J_1 - und J_2 -Werte in (25) ergibt sich:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} J \rightarrow J' = \lg n - \frac{1}{2} - \frac{\chi}{2} \cotg \frac{\chi}{2} + \frac{4}{n} \cos \frac{\chi}{2} \\ \quad - \frac{\left(3 \cos \chi + \frac{1}{2}\right) \lg n + \varphi_2(\chi)}{n^2} \end{array} \right.$$

mit:

$$\varphi_2(\chi) = 1 + (2 \cos \chi - 1) \left[\frac{1}{8} - \chi \cotg \frac{\chi}{2} + \frac{1}{2} \cotg^2 \frac{\chi}{2} - \frac{\chi}{4} \cotg^3 \frac{\chi}{2} \right].$$

Darin bedeutet $\lg n$ den natürlichen Logarithmus und $\chi/2$ das Argument des komplexen Brechungsindex ausgedrückt in Radialen.

Mit (21) ist nun auch $T(\infty)$ gefunden.

4. Berechnung von T in einigen praktischen Fällen

In 3 berechneten wir $J = J'$ unter Vernachlässigung von $1/n^3$ neben 1, so daß es in diesem Annäherungsgrad nur Sinn hat, statt (24) zu schreiben:

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} K_2 \rightarrow K_2' = \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{J'} + 3 \cos \alpha \\ K_3 \rightarrow K_3' = \frac{4 n^3 \sin \frac{\chi}{2}}{J'} \\ K_4 \rightarrow K_4' = \frac{6 n^4}{J'} \left(1 - 2 \cos \chi - \frac{1 - \cos \alpha}{2 n^2} \right). \end{array} \right.$$

Mit diesen Werten und dem in (26) gefundenen Wert für J' berechnen wir nun den in der Erde absorbierten Energieteil T :

$$(28) \quad T = \frac{3}{n} \cos \frac{\chi}{2} \cdot J' \left[1 + \frac{K_2'}{\alpha^2} + \frac{K_3'}{\alpha^3} + \frac{K_4'}{\alpha^4} + \dots \right]$$

für Fälle, wo $n > 5$.

Nun ist nach (14)

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\cos \chi}}$$

während

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{2 c \sigma \lambda}{\epsilon_2} \quad (\lambda \text{ in cm})$$

das Verhältnis zwischen Leitungs- und Verschiebungsbeitrag zum komplexen Brechungsindex angibt.

Am besten können wir bei der Wahl von Zahlenwerten für ϵ_2 , σ und λ die jüngsten Messungen von Smith-Rose¹⁾ zugrundelegen, und hierbei zugleich die λ -Abhängigkeit von ϵ_2 und σ berücksichtigen.

Aus einer Arbeit von Smith-Rose²⁾ entnehmen oder extrapoliieren wir für Boden, dessen „Feuchtigkeit“ 24% betrug, die nachfolgenden Werte (jetzt in den von uns benutzten Einheiten):

1) R. L. Smith-Rose, Proc. Phys. Soc. **47**, S. 923. 1935.

2) R. L. Smith-Rose, Proc. Roy. Soc. **140**, S. 359. 1933.

$\varepsilon_2 = 15$	$\sigma = 1,7 \cdot 10^{-13}$	bei $\lambda = 3 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 18$	$\sigma = 1,4 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 5 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 20$	$\sigma = 1,3 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 20 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 25$	$\sigma = 1,4 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 30 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 35$	$\sigma = 1,1 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 100 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 43$	$\sigma = 1,05 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 200 \text{ m}$,
$\varepsilon_2 = 55$	$\sigma = 1,00 \cdot 10^{-13}$	" $\lambda = 300 \text{ m}$.

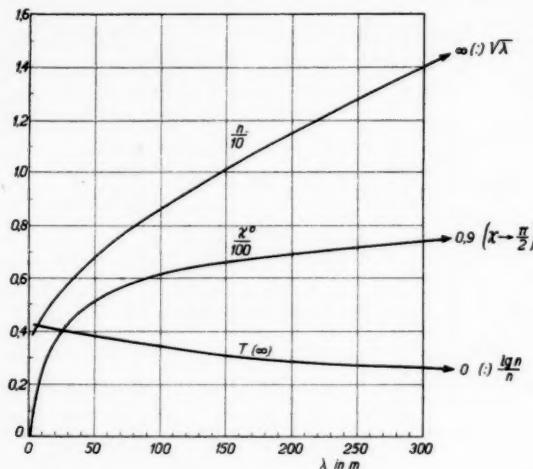


Fig. 1.

Hieraus findet man mittels (1) und (5) die in Fig. 1 angegebenen n - und χ -Werte¹⁾ als Funktion von λ und aus diesen wurde $T(\infty)$ gleichfalls als Funktion von λ berechnet (immer nur für die betrachtete Bodenart). Letzteres geschah mittels (21) und der angenäherten J -Formel (26) dort, wo $n > 5$ war (d. h. für $\lambda > 15 \text{ m}$), doch durch graphische Auswertung des J -Integrals (22) für $n < 5$ ²⁾.

Will man nun für irgendeine Wellenlänge λ (z. B. $\lambda = 20$ oder 30 m) die Erdabsorption untersuchen als Funktion der Dipolhöhe h oberhalb der Erde, so müssen neben n , χ und $T(\infty)$ in unserer Endformel (11) noch die Koeffizienten $K_2 K_3 K_4$ berechnet werden.

1) χ steht in Radialen, χ^0 in Graden ausgedrückt. Auch wurden die für $\lambda \rightarrow \infty$ auftretenden Grenzwerte angegeben.

2) Für $\lambda = 3 \text{ m}$ ergab die graphische Ermittlung: $T(\infty) = 0,42$, welcher Wert sich in Fig. 1 gut anschließt an die aus den Annäherungsformeln berechneten T -Werte für $\lambda > 15 \text{ m}$. Die Annäherungsformel ergab für $\lambda = 3 \text{ m}$, $T(\infty) = 0,47$, so daß ihr Gültigkeitsbereich wohl mit $\lambda > 10 \text{ m}$ anzugeben ist.

Diese hängen aber nach (24) auch nur von n , χ und $T(\infty)$ ab, welche soeben aus Fig. 1 bei irgendeiner Wahl von λ abgelesen wurden, so daß die Erdabsorption als Funktion von $\alpha \left(= \frac{4\pi h}{\lambda} \right)$ ermittelt werden kann. Wir setzen noch:

$$T = T(\infty) \left[1 + \frac{\tau}{1000} \right]$$

und geben den berechneten τ -Verlauf in Fig. 2 wieder mit h/λ als Abszisse, und zwar sowohl für $\lambda = 20$ m, wie für $\lambda = 30$ m.

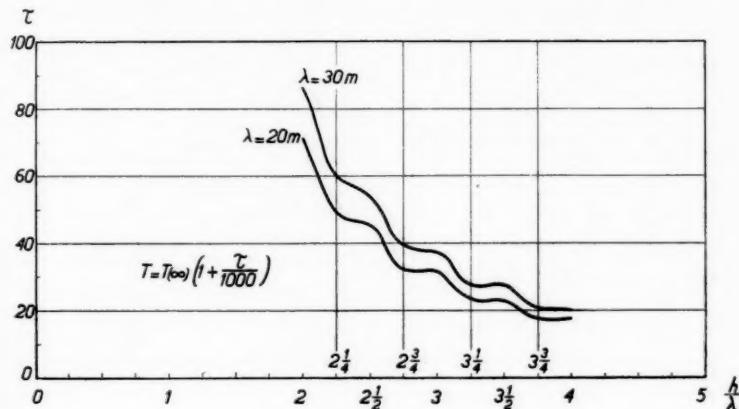


Fig. 2

Es ergibt sich für den gewählten Wellenlängenbereich ($15 < \lambda < 40$ m) und die betrachtete Bodenart, daß eine Dipolhöhe von einer ungeraden Zahl Viertelwellenlängen

$$h = \frac{2n+1}{4} \lambda$$

zu empfehlen ist.

Nicht lohnende Erhöhungen des Dipols sind z. B.:

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{1}{4} \text{ auf } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{1}{2},$$

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{3}{4} \text{ auf } \frac{h}{\lambda} = 3,$$

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 3\frac{1}{4} \text{ auf } \frac{h}{\lambda} = 3\frac{1}{2}.$$

Dagegen wohl lohnend sind diejenigen

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 2 \quad \text{auf } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{1}{4},$$

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{1}{2} \quad \text{auf } \frac{h}{\lambda} = 2\frac{3}{4},$$

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 3 \quad \text{auf } \frac{h}{\lambda} = 3\frac{1}{4},$$

$$\text{von } \frac{h}{\lambda} = 3\frac{1}{2} \quad \text{auf } \frac{h}{\lambda} = 3\frac{3}{4}.$$

In Fig. 2 können wir nur sehen wieviel gewonnen wird, d. h. wieviel die Erdabsorption erniedrigt wird, wenn man die Dipolhöhe h vergrößert,

$$\text{z. B. von } 2\lambda \text{ nach } 2\frac{1}{4}\lambda$$

$$\text{oder von } 3\lambda \text{ nach } 3\frac{1}{4}\lambda \text{ usw.}$$

Fig. 2 gestattet aber noch nicht zu entscheiden, wie groß die Dipolhöhe zu wählen ist, um praktisch die Erdabsorption auf den Wert $T(\infty)$ herunterzubringen, der bei einem unendlich hoch gelegenen Dipol auftreten würde.

Um das entscheiden zu können, müßte man zuerst den Wert bei sehr kleiner Dipolhöhe kennen. Das wird aber ermöglicht durch die schon früher erwähnte zweite Arbeit, deren Formel (15)¹⁾ gültig war, wenn zugleich

$$\frac{h}{\lambda} \gg \frac{1}{n^3}$$

($1/n^3$ wurde neben 1 vernachlässigt)

und

$$\frac{h}{\lambda} \ll \frac{n}{10}$$

ist. In den hier betrachteten Fällen (wo $n = 5-6$ ist) sind diese Bedingungen erfüllt für z. B.

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{1}{25}.$$

Es ergeben sich dann die in Fig. 3 angegebenen Werte für

T bei $\lambda = 20$ m und $\lambda = 30$ m.

Die vollausgezeichneten Kurventeile sind aus Fig. 2 entnommen. Die punktierten Kurventeile wurden nicht berechnet, geben aber

1) Ann. d. Phys. [5] 24. S. 33. 1935.

doch wohl einen plausiblen Verlauf der Erdabsorption im Zwischengebiet der kleinen Dipolhöhen an, abgesehen von eventuellen Schwankungen. Aus Fig. 3 können wir nun schließen, daß in den

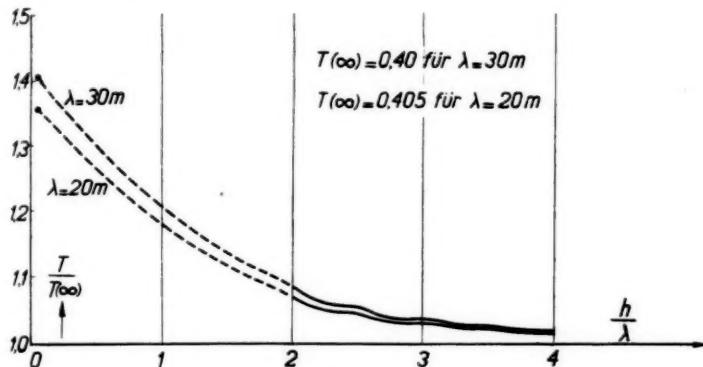


Fig. 3

betrachteten Fällen eine Höhe von 3—4 Wellenlängen oberhalb der Erdoberfläche schon genügt, um die Erdabsorption praktisch auf den Wert für den unendlich hoch gelegenen Dipol herunterzubringen.

Eindhoven, den 28. November 1935.

(Eingegangen 28. Dezember 1935)

**Der normale Kathodenfall
im Schmelzpunkt von Wismut**

Von H. Kurzke

(Mit 6 Figuren)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ wurde schon über das Verhalten des normalen Kathodenfalls im Schmelzpunkt von Sn, Pb und Hg berichtet. Die eingehende Veröffentlichung der Messungen erfolgte bisher nur in einer Dissertationsschrift²⁾. Bei den Untersuchungen an Bi handelt es sich im wesentlichen um eine Fortführung der Messungen mit nur wenig veränderter Apparatur. Trotzdem soll hier noch einmal ein kurzer Überblick über das experimentelle Verfahren gegeben werden.

Zunächst sei auf die der Arbeit zugrunde liegende Beziehung

$$V_n = C \cdot \varphi$$

(V_n normaler Kathodenfall, φ Austrittsarbeit, C für Trägergas charakteristische Konstante)

hingewiesen, die im wesentlichen sichergestellt sein dürfte³⁾. (Insbesondere, wenn alle Entladungsbedingungen erhalten bleiben und nur eine Zustandsänderung der Kathode auftritt.) Es bot sich damit eine Möglichkeit, Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt aus der Beobachtung des normalen Kathodenfalls zu bestimmen.

Für diese Untersuchungen kommen nur solche Metalle in Frage, bei deren Schmelztemperatur noch kein merkliches Einsetzen der Glühemission erfolgt; also niedrig schmelzende Metalle, ferner aus Gründen der Stabilität Metalle, deren Dampfdruck noch im Schmelzpunkt klein ist gegen den Druck des Träergases. Unter diesen Gesichtspunkten waren Sn, Pb, Hg ausgewählt worden. Auch Bi erfüllt diese Forderungen. Bei einem Schmelzpunkt von 271° beträgt sein Dampfdruck bei 600° C erst etwa $1 \cdot 10^{-3}$ (entn. Int. Crit. Tabl.). Von besonderem Interesse war gerade eine Untersuchung des Bi wegen des in vieler Hinsicht eigenartigen physi-

1) A. Wehnelt u. H. Kurzke, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 919. 1934.

2) H. Kurzke, Dissertation Berlin 1935.

3) R. Seeliger, Phys. d. Gasentladungen, Verlag Barth 1934.

kalischen Verhaltens dieses Metalles. (Dichtezunahme beim Schmelzen, Zunahme der Leitfähigkeit im Schmelzpunkt...)

Der Kathodenfall wurde mit der einfachen statischen Sonde gemessen. Da es sich nur darum handelt Änderungen von Raumpotentialen zu bestimmen, dürfte diese Methode hinreichend genaue Resultate liefern.

Die Apparatur

Das Metall wurde in einem Ofen geschmolzen, dessen Aufbau und Maße aus der Zeichnung ersichtlich sind (Fig. 1). In einem durchbohrten Porzellantiegel wird auf einen Eisenkern ein mit Gewindeschliff versehenes Röhrchen aus K-Masse geschoben; das Gewinde trägt die Heizwicklung, die aus Chromnickeldraht von 0,8 mm Stärke besteht. Der Ofen wurde vor der Füllung je nach verwendetem Heizdraht (zum größten Teil vakuumgeschmolzener

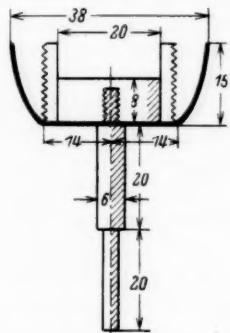


Fig. 1

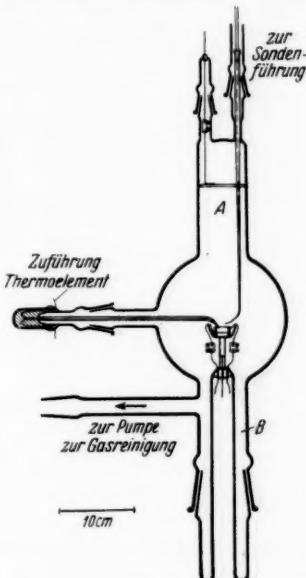


Fig. 2

Draht von Heraeus) vor der Füllung mit dem Metall mehr oder minder lange Zeit im Vakuum geglüht. Spannung am Ofen: 30 Volt, Stromstärke: 5 Amp.

Die eigentliche Apparatur bestand aus einem kugelförmigen Entladungsgefäß mit zwei zylindrischen Ansätzen *A* und *B* (Fig. 2). Zwei Schlitze an *A* dienen zur Halterung der aus Ni-Blech bestehenden, herausnehmbaren scheibenförmigen Anode und zur Einführung der Sonde in die Apparatur. Die Kugel trägt einen seitlichen Ansatz, der in einem Schliff endet, mit dessen Hilfe das Thermo-

element infolge seiner gebogenen Spitze durch Drehen der Schliffkappe in die Schmelze eingetaucht werden kann. An *B* befindet sich ein Ansatz, der zur Pumpe bzw. zur Gasreinigungsanlage führt und eine große Schliffkappe zur Aufnahme des den Kathodenofen tragenden Schliffes. Form und Länge des Kathodenschliffes erklären sich aus der Notwendigkeit zur Vermeidung von Fettdämpfen eine Erwärmung des Schliffes unbedingt zu verhindern. Sämtliche Schliffe wurden sparsam mit Hochvakuumfett (Vakuin) gefettet.

Die Sonde bestand aus einem zu einer Kapillaren ausgezogenen Glasrohr mit einer dünnen Pt-Drahteinschmelzung (0,05—0,1 mm).

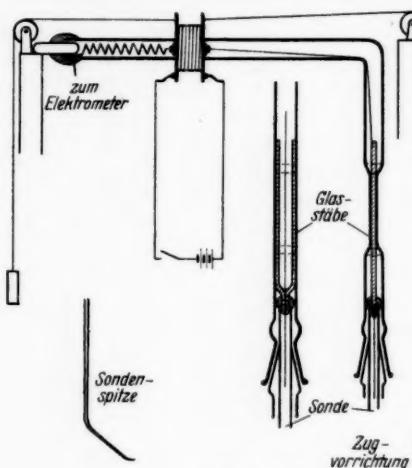


Fig. 3.

Die Sondenspitze wurde dabei so gebogen, wie es die Fig. 3 zeigt; bei dieser Form wird das Glimmlicht am wenigsten gestört. Zur Führung der magnetisch bewegten Sonde, die eng in den Apparatuschliff paßt, diente ein flachgequetschtes Glasrohr, in dem zwei mit der Sonde verkittete Glasstäbe gleitten. Die Verschiebung wurde durch eine Zugvorrichtung besorgt. Die Sondenspannungen wurden mit einem Multizellularelektrometer¹⁾ gemessen, dessen Einstellzeit sehr

kurz war. Die Spiegelablesung mit einer Unterteilung von 5 zu 5 Volt gestattete eine sichere Schätzung von $\frac{1}{2}$ Volt; die Genauigkeit des Instrumentes war somit vollkommen ausreichend.

Die beiden Drähte des Thermoelementes, Eisen-Konstantan 0,5 mm, wurden durch Kapillarrohre voneinander isoliert in ein möglichst dünnes Hartglasrohr geschoben, das an der Schweißstelle flachgequetscht und etwas gebogen, dann mit Picein in die Schliffkappe eingekittet wurde. Die Thermoströme wurden, eine Lötstelle auf konstanter Temperatur gehalten, über einen Vorwiderstand mit einem Türmchengalvanometer gemessen. Die Eichkurve verläuft

1) Das Verfahren röhrt von G. Gehlhoff her, Verh. d. Phys. Ges. 13. S. 271. 1911.

geradlinig in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet, so daß als Maß der Temperatur die Ausschläge des Galvanometers angesehen werden können.

Die Versuche wurden mit Argon als Trägergas unternommen. Zur Verfügung stand 95%iges Argon¹⁾. Dieses Argon wurde über eine Schleuse in ein Entladungsrohr mit Kaliumkathode geleitet und dort so lange einer Gasentladung ausgesetzt, bis, wie aus dem Farbumschlag und dem Spektrum ersichtlich, die Reste von anderen Gasen, insbesondere Stickstoff, von der Kaliumkathode absorbiert waren¹⁾. Durch eine weitere Schleuse konnte das nunmehr gereinigte Argon über eine Ausfrierfalle in die Apparatur geleitet werden.

Die notwendigen Spannungen wurden einer Gleichrichteranlage für 3000 Volt, 300 mA entnommen. Die Flüssigkeitswiderstände konnten von einer Stelle aus durch eine Zugvorrichtung reguliert werden. Zur Feineinstellung der Stromstärke diente ein besonderer Flüssigkeitswiderstand mit großem Regelbereich. Für die Messung wurde die Spannung an einem Potentiometer abgegriffen, für den Betrieb der oben beschriebenen Gasreinigungsanlage wurde das Potentiometer abgeschaltet und die volle Spannung über einen Vorwiderstand an das Gefäß gelegt (Fig. 4).

Die Temperatur des Metallkörpers als Funktion der ihm zugeführten oder entzogenen Wärmemenge in einem Diagramm aufgetragen ergibt beim Schmelzpunkt einen Sattel in der Kurve, da die bei der Schmelztemperatur zugeführte bzw. entzogene Schmelzwärme die Temperatur nicht ändert. Nun kann man annehmen, daß bei Temperaturen, die wesentlich über der Umgebungstemperatur liegen, die durch Wärmeleitung ... abgegebenen Wärmemengen bei sonst unveränderten Verhältnissen der Zeit proportional sind. Nach dem oben Gesagten wird also eine Kurve mit dem Galvanometerausschlag als Ordinate und der Zeit als Abszisse den Schmelzpunkt aus der

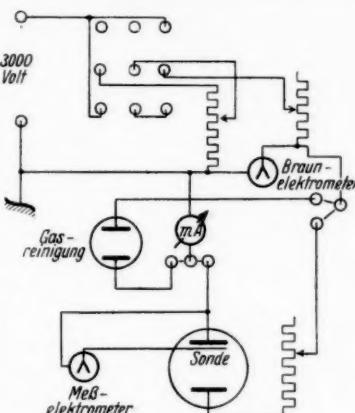


Fig. 4

1) Der Notgemeinschaft habe ich für die Zurverfügungstellung des Instrumentes zu danken, ebenso der Firma Osram für die Überlassung des Argons.

Einsattlung der Kurve erkennen lassen. Wird jetzt bei den zu den Galvanometerablesungen gehörenden Zeitablesungen gleichzeitig noch der Kathodenfall gemessen, so muß sich aus diesen drei Messungen einwandfrei ergeben, ob beim Durchgang durch den Schmelzpunkt innerhalb der vorhandenen Beobachtungsgenauigkeit ein Sprung im Kathodenfall auftritt.

Das Wismut wird vor dem Einbringen in die Apparatur noch einer Vorreinigung unterworfen. Das reinste erhältliche Wismut, in Stangen von Kahlbaum bezogen, wird in einer Porzellanschale mit stark rauschendem Bunsenbrenner von der Oberfläche aus sehr oft umgeschmolzen; die auf der Schmelze schwimmende Haut durch Abheben mit einem sauberem Messer immer wieder entfernt, so lange, bis die ganze Oberfläche unter Einwirkung der Reduktionsflamme glänzend bleibt. Nach Fortnehmen der Flamme entsteht sofort eine sehr lebhaft gefärbte Oxydschicht. Man hebt sie an einer Stelle mit dem Messer ab und gießt schnell das Metall in den Ofen. Der Ofen wird dann in eine Hilfsapparatur gesetzt. Im Hochvakuum bei laufender Pumpe bleibt das Metall längere Zeit bei einer Temperatur von etwa 500—600° geschmolzen, so lange bis die Oxydhaut verdampft ist. Das wieder fest gewordene Wismut wird dann herausgenommen und der Ofen sofort in die Hauptapparatur eingesetzt, diese ausgepumpt und vor Beginn des Einlassens von Argon das Wismut noch einmal geschmolzen.

Es gelang nicht immer, auf diese Weise eine brauchbare Oberfläche zu erzielen, so daß ein großer Teil der angesetzten Kathoden für Messungen ausfiel. Entsprach die Oberfläche nicht den an sie zu stellenden Anforderungen, so war zu erwarten, daß sich dies auch in den Meßwerten zeigte. Schon der Ansatz des Glimmlichtes und die Art der Veränderung des Glimmlichtes bei Veränderung der Stromstärke gaben ein sicheres Kennzeichen für die Brauchbarkeit der Füllung. Zieht sich das Glimmlicht mit in allen Teilen der Kathode gleichbleibender Helligkeit bei Verkleinerung der Stromstärke auf einen engen Fleck zusammen, so ist dies ein Zeichen für eine saubere Oberfläche, die dann auch konstante und reproduzierbare Werte während einer Meßperiode lieferte. War dies nicht der Fall, sondern setzte das Glimmlicht mit verschiedener Helligkeit an einzelnen Stellen der Kathode an, so waren auch keine reproduzierbaren Werte zu erhalten. Entweder traten große Sprünge in den Werten von festem und flüssigem Wismut auf oder es ergab sich gar kein Unterschied, bzw. ein stetiger Übergang. Dies ist ein Effekt, der wahrscheinlich mit der jeweils verschiedenen Lage der Sonde zu den Unsauberkeiten auf der Oberfläche im festen

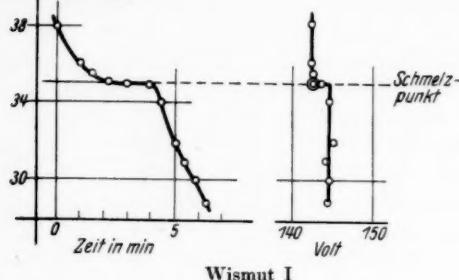
und flüssigen Zustand zusammenhängt. Umgekehrt wird man aus Konstanz und Reproduzierbarkeit auf ausreichende Sauberkeit der Oberfläche schließen können, was für einige Messungen, wo es visuell nicht zu entscheiden war, von Bedeutung ist; z. B. wenn es sich um Kathoden handelte, deren Oberfläche zwar zum größten Teil blank aussah, an einer Stelle aber eine Haut hatte. Es mußte dann allerdings für normalen Fall die Verkleinerung der wirksamen Oberfläche berücksichtigt werden und auf nicht völlige Bedeckung der blanken Stellen eingestellt werden.

Mit zunehmender Temperatur der Kathode ändert sich die Dichte des Trägergases in ihrer unmittelbaren Nähe. Der Abstand des Glimmlichtes von der Kathode vergrößert sich, gleichzeitig nimmt die Bedeckung der Kathodenoberfläche durch das Glimmlicht zu. Das entspricht dem Verhalten bei kalter Kathode und abnehmendem Gasdruck bei konstanter Stromstärke. Man sieht daraus, daß die Dichte des Gases in der Nähe der Kathode, wie schon lange bekannt, ausschlaggebend ist. Da sich die Dichte aus dem Druck nicht ohne weiteres berechnen läßt, braucht auf eine genaue Angabe des Gasdruckes kein Wert gelegt zu werden. Wegen der starken Dichteänderungen ist es günstig, Gasdruck und Stromstärke so zu wählen, daß man bei Temperaturen in der Umgebung des Schmelzpunktes die Stromstärke nicht zu regulieren braucht, um im Gebiet normalen Falles zu bleiben. Das ist wichtig, da mit jeder Veränderung der Bedingungen gerade in dem entscheidenden Temperaturbereich ein Unsicherheitsfaktor für die Genauigkeit der Beobachtungen verknüpft ist. Die Genauigkeit der Einstellung der Sonde auf die Glimmkante macht schon erhebliche Schwierigkeiten. Beim Erstarren wird die Oberfläche im allgemeinen nicht eben, das Glimmlicht bekommt dann Einbuchtungen und bei ungünstiger Lage einer solchen Stelle zur Sonde kann die Einstellung unmöglich werden. Im allgemeinen erfolgte die Messung so, daß für jeden Wert die Sonde aus der Glimmkante herausgezogen und dann neu auf sie eingestellt wurde. Veränderungen des Glimmlichtabstandes sind so eliminiert.

Um so weit wie möglich von der Gasabgabe des Ofens unabhängig zu sein, wurden die Messungen nur beim Festwerden des Wismuts, nachdem also der Ofen schon einige Zeit ausgeschaltet war, angestellt. Vorversuche an anderen Metallen lassen darauf schließen, daß der beim Erstarren beobachtete Sprung auch beim Schmelzen vorhanden ist; ferner ist zu erwägen, daß eine Messung beim Schmelzen eben wegen der beim Heizen möglicherweise auftretenden unkontrollierbaren Gasausbrüche viel weniger Anspruch auf Genauigkeit machen könnte.

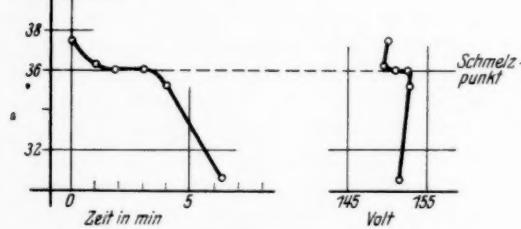
Es folgen die Resultate: Die Temperatur-Zeit-Kurve und die Temperatur-Kathodenfall-Kurve. Die Abweichungen der Kathoden-

Skalenteile des
Galvanometers
zum Thermoelement



Wismut I

Skalenteile des
Galvanometers
zum Thermoelement



Wismut II

Skalenteile des
Galvanometers
zum Thermoelement

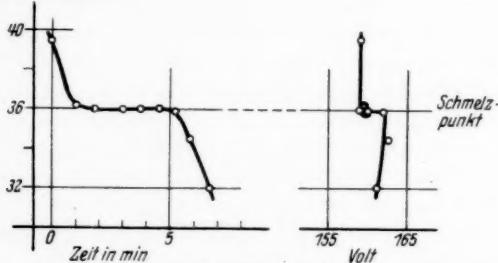


Fig. 5. Wismut III

fallwerte voneinander stammen wohl von den bei verschiedenen Füllungen verschiedenen Verunreinigungen des Argons durch den gasenden Ofen (Fig. 5).

Zum Vergleich seien hier auch zwei Kurven angegeben, wie sie für Zinn und Blei erhalten wurden (Fig. 6).

Die für Wismut angegebenen Kurven sind drei voneinander unabhängigen Meßreihen an verschiedenen Kathoden entnommen. Die Stromstärke der Entladung lag in der Größenordnung von einigen Zehntel mA, der Druck bei 1,5—1,8 mm Hg.

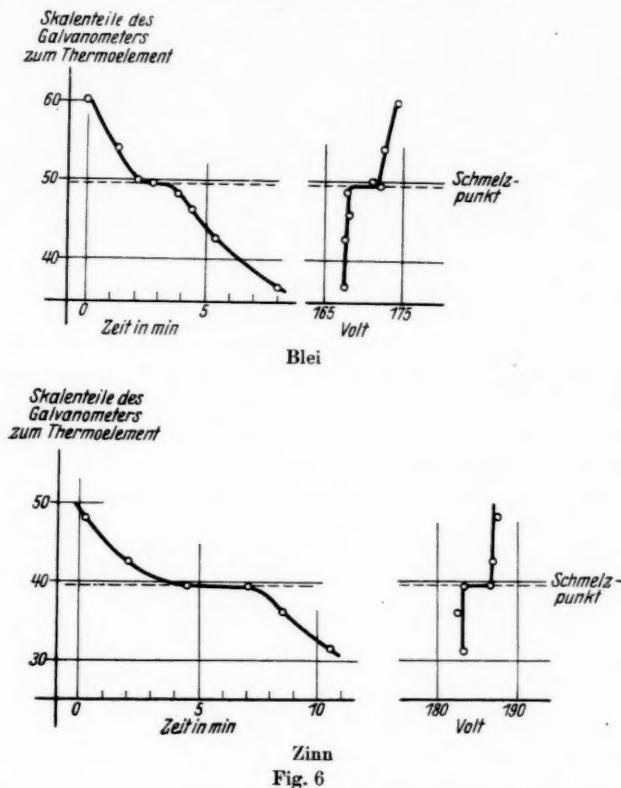


Fig. 6

Die sprunghaft Änderung des Kathodenfalls im Schmelzpunkt ist deutlich zu erkennen. Der Mittelwert aus den bei verschiedenen Füllungen erhaltenen Differenzen beträgt 2 Volt. Rechnet man in Austrittsarbeiten um, so ergibt das einen Sprung in der Austrittsarbeit um 0,05 Volt. (In der Formel $V_n = C \cdot \varphi$ ist bei einer Austrittsarbeit $\varphi = 4,1$ Volt von Wismut C ungefähr 40 zu setzen.) Diesem Resultat kommt eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,02$ Volt zu.

Die Austrittsarbeit des Wismuts ist also im flüssigen Zustand um 0,05 Volt niedriger als im festen Zustand, während für Zinn und Blei um 0,06 bzw. 0,05 Volt höhere Austrittsarbeiten im flüssigen Zustand gemessen wurden als im festen Zustand.

Eine Diskussion dieser Resultate und ein Versuch ihrer theoretischen Deutung soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

Die Arbeit stellt eine Ausdehnung der früheren Untersuchungen des Verfassers über das Verhalten des normalen Kathodenfalls im Schmelzpunkt von Sn und Pb auf Bi dar. Durch eine Kombination von Temperatur-Zeit-Kathodenfallmessung kann die Schmelzkurve und die Abhängigkeit des Kathodenfalls von der Temperatur der Kathode aufgenommen werden. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Zinn und Blei ergibt sich für Wismut ein Absinken des Kathodenfalls und damit der Austrittsarbeit beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand. Der Sprung im Kathodenfall beträgt bei einem normalen Fall von etwa 160 Volt im Mittel 2 Volt; das entspricht einer Austrittsarbeitsänderung von etwa 0,05 Volt. Das Ergebnis dürfte mit dem auch in anderer Hinsicht besonderen Verhalten des Wismuts im Schmelzpunkt in Zusammenhang stehen (Volumenabnahme beim Schmelzen, Erhöhung der Leitfähigkeit im flüssigen Zustand).

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Dezember 1935)

Quantenschwankungen**Von R. v. Hirsch**

Beim Solvay-Kongreß des Jahres 1911 wurde von Einstein¹⁾ der Versuch gemacht, den Schwankungsbegriff der Wahrscheinlichkeitsrechnung für das Verständnis der Quantentheorie heranzuziehen. Dabei wurde von der bekannten Formel ausgegangen, der gemäß das „mittlere Schwankungsquadrat der Energie“, d. h. das Quadrat der Abweichungen des Energieinhalts einer Gesamtheit von Molekülen vom Mittel, gemittelt über eine große Zahl von Einzelbeobachtungen

$$\bar{\varepsilon}^2 = E \cdot k \vartheta = k C \vartheta^2$$

ist oder die „mittlere Schwankung“

$$\bar{\vartheta}^2 = \frac{\bar{\varepsilon}^2}{E} = \frac{k}{C} = \frac{1}{Z_f}$$

(k Boltzmannsche Konstante, ϑ Temperatur, C spezifische Wärme, E Gesamtenergie, Z_f Zahl der Freiheitsgrade).

Diese bekannte Beziehung wurde auf den Fall übertragen, daß C nicht mehr konstant ist, sondern gleich der Temperaturveränderlichkeit der Energie eines quantenhaft gebauten Körpers mit $3 N$ Freiheitsgraden der Frequenz ν , also $= \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/k\vartheta} - 1} \right)$. Die

Ausrechnung ergibt mit der Näherung $e^{h\nu/k\vartheta} = 1 + \frac{h\nu}{k\vartheta}$

$$\bar{\varepsilon}^2 = E(k\vartheta + h\nu)$$

oder

$$\bar{\vartheta}^2 = \frac{k}{C} + \frac{h\nu}{E} = \frac{1}{Z_f} + \frac{1}{Z_q},$$

so daß zu den bekannten Schwankungen der alten statistischen Mechanik noch eine Quantenschwankung hinzukommt, wie sie sich für eine Gemeinschaft unteilbarer Elemente von der Größe $h\nu$ ergeben würde.

Diese Betrachtungsweise ist seitdem in die Literatur übergegangen, hat sich aber unseres Wissens nicht über den ersten Ansatz hinaus entwickelt. Im folgenden soll dieselbe mit den kürzlich veröffentlichten Bemerkungen über Entropie und Temperatur

1) A. Einstein, Conseil Solvay, 1911.

der Lichtquanten¹⁾ verbunden und zu weiteren Schlüssen benutzt werden.

Zu diesem Zweck wenden wir den Einsteinschen Gedanken anstatt auf den angenommenen Körper von $3N$ Freiheitsgraden auf die Strahlung selbst oder auf das Photonengas der Frequenz ν an und führen die eigentliche Lichtquantenhypothese dadurch ein, daß wir die Energie dieser Gesamtheit stets als $N \cdot h\nu$ schreiben. (Quantenzahl \times Energie des Photons). Wir erhalten dann, ohne Näherung

$$\bar{\varepsilon}^2 = N(h\nu)^2 \frac{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}}{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}}$$

und wenn wir auch \bar{n}^2 quantenhaft $= \bar{n}^2(h\nu)^2$ schreiben

$$(1) \quad \frac{\bar{n}^2}{N} = \frac{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}}{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}} = e^{\frac{h\nu}{k\theta}}$$

Es ist also das mittlere relative Schwankungsquadrat der Photonenzahl > 1 , während beim idealen Gas das relative Schwankungsquadrat der Molekülzahl $= 1$ ist. In der Schwankungstheorie bezeichnet man diesen letzteren Fall als normale Dispersion. Die Dispersion der Teilchenzahl des Photonengases ist also übernormal. Dagegen fehlt bei ihm jede Energieschwankung bei konstanter Teilchenzahl, da die Energie des einzelnen Photons ja immer $h\nu$ ist. Wir sehen also, daß die Energieschwankung von zwei ganz verschiedenen Ursachen herrühren kann, einmal von der Schwankung der Teilchenzahl in einem bestimmten Raumgebiet (erste Art), das andere Mal von der Schwankung der Energie bei festgehaltener Teilchenzahl (zweite Art). Da auf die Energieschwankung jene elementare Unordnung zurückgeführt werden kann, welche die Statistik zur Temperaturdefinition braucht, so leiten sich auch die Temperatureigenschaften beider Gase aus ganz verschiedenen Ursachen her, die des idealen Gases aus einer Schwankung zweiter Art bei normaler Dispersion der Teilchenzahl, die des Photonengases aus einer Schwankung erster Art bei übernormaler Dispersion. Wegen dieses Unterschiedes ist es verständlich, daß zwar alle Freiheitsgrade eines idealen Gases untereinander gleichwertig sind, so daß zwischen ihnen Gleichverteilung der Energie besteht, nicht aber gleichwertig mit den quantenhaften Freiheitsgraden mit übernormaler Dispersion der Teilchenzahl.

1) R. v. Hirsch, *Ann. d. Phys. [5] 22. S. 610. 1935.*

Wir wollen jetzt die Möglichkeit untersuchen, Gl. (1) experimentell anzuwenden, also eine Strahlungstemperatur aus Schwankungsmessungen zu erschließen. Bekanntlich gibt es Fälle, in welchen die Schwankung einer Teilchenzahl unmittelbar gemessen worden ist, so die Schwankung der von einem radioaktiven Präparat ausgesandten α -Teilchen, welche auf einem Szintillationsschirm in der Weise ermittelt wird, daß die in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen von z. B. $1/8$ Min. auf den Schirm auftreffenden Teilchen gezählt werden; in diesem Fall ist das Gesetz der normalen Dispersion mehrfach bestätigt worden. Wir brauchen jetzt nur den Szintillationsschirm durch eine photoelektrische Schicht, das radioaktive Präparat durch einen schwarzen Körper ersetzt zu denken, um (nach spektraler Zerlegung und Ausblendung einer bestimmten Periode) die gleiche Zählung für die Lichtstrahlung vornehmen zu können, die dann also eine übernormale Dispersion ergeben soll. Allerdings ist die Durchführung dieses Versuches bisher nicht gelungen. Dieser tatsächliche Mangel wiegt aber leicht gegenüber einem grundsätzlichen Einwand, den man gegen die Anwendbarkeit der Gl. (1) auf eine solche Zählung erheben kann: Nach dieser Beziehung führt die Schwankungsmessung unmittelbar auf die Kohärenztemperatur τ_2 in der Bezeichnung unserer oben zitierten Arbeit, hängt also auf das engste mit den Kohärenzeigenschaften der Strahlung und erst durch diese mit der Gleichgewichtstemperatur ϑ zusammen. Wie soll es nun möglich sein, solche Kohärenzeigenschaften aus der Abzählung von Ereignissen abzuleiten, welche durchschnittlich $1/8$ Min. voneinander abstehen, also eine Zeit, welche die Kohärenzdauer einer einheitlichen Lichtart (einfachen Spektrallinie) erheblich überschreitet? Es ist klar, daß der Versuch nur dann Aussicht auf Erfolg haben kann, wenn die Zählungen, aus welchen die Messung des Schwankungssquadrats sich zusammensetzt, innerhalb dieser Kohärenzdauer liegen. Andernfalls mißt man praktisch am inkohärenten Licht, kann also weder eine Kohärenztemperatur noch eine Gleichgewichtstemperatur, sondern nur den dann wieder zutreffenden Fall normaler Dispersion finden.

Wir werden hier also auf ein Problem geführt, das in der Wahrscheinlichkeitstheorie im allgemeinen nicht behandelt wird und das, losgelöst von den Besonderheiten eines bestimmten Versuches, folgendermaßen aussieht: Das mittlere Schwankungssquaret einer Wahrscheinlichkeitsgemeinschaft wird durch wiederholte Messungen der Abweichung vom Mittelwert bestimmt. Besteht für die zeitliche Aufeinanderfolge dieser Messungen irgendeine Beschränkung? In der gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung ist von einer

solchen nicht die Rede, es wird nur als selbstverständlich angenommen, daß die Gemeinschaft während der ganzen Versuchszeit unter den gleichen äußeren Bedingungen steht und die Zeitabstände der Einzelmessungen von Null verschieden sind, d. h. die Messung nicht in Wiederholungen des gleichen Momentbildes besteht. Solange die Verteilung eine rein zufällige ist, genügt diese Bedingung, welche keine der Erwähnung werte Beschränkung des Problems enthält. In unserm Fall aber weist der Zusammenhang mit der Kohärenz deutlich darauf hin, daß es sich nicht um eine rein zufällige Verteilung handelt, sondern um eine Verteilung mit Nachwirkung eines früheren Zustandes. Solche „Schwankungen mit Wahrscheinlichkeitsnachwirkung“ kennt die allgemeine Theorie wohl, wenn uns auch kein Ansatz bekannt ist, welcher einen Einfluß dieser Nachwirkung auf das mittlere Schwankungsquadrat selbst vorsieht. Offenbar haben wir aber hier diesen Fall, und deshalb müssen wir eine Abhängigkeit der Schwankung von der Zeitfolge ihrer Einzelmessungen in Betracht ziehen.

Ohne auf die Theorie im allgemeinen einzugehen, ergibt sich hieraus, daß Gl.(1), die wir jetzt in der Form $\frac{1}{\tau_2} = \frac{k}{h\nu} \log Z$ schreiben wollen, nur dann einen bestimmten Sinn hat, wenn wir der Schwankungsgröße Z einen Index beifügen, welcher das Zeitmaß ihrer Messung festlegt. Da die Abstände der Einzelbeobachtungen wohl, ohne der Allgemeinheit Abbruch zu tun, gleich gewählt werden können, so hat dieser Index μ die Bedeutung einer Messungsperiode. Ohne deren Kenntnis kann aus Gl.(1) τ_2 und damit auch ϑ nicht bestimmt werden. Hierdurch wird der Wert der Gleichung erheblich verringert, die Temperaturbestimmung aus der Schwankung tatsächlich undurchführbar.

Wir gehen jetzt einen Schritt weiter: Gl.(1) in der Form

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{k}{h\nu} \log Z_\mu$$

läßt sich in Worten folgendermaßen ausdrücken: Die reziproke Kohärenztemperatur ist gleich dem Logarithmus der (richtig gemessenen) Schwankung, multipliziert mit dem Verhältnis der universalen Größe k/h zur Strahlungsfrequenz. Wenn wir die Dimensionen unserer früheren Arbeit beibehalten, ist dabei die Temperatur eine reine Zahl, k/h eine reziproke Zeit oder ebenfalls eine Frequenz. Wir werden hierdurch auf die Vermutung geführt, daß die Gleichung die gesuchte Periode in der Form k/h bereits enthält, daß also

$$\mu = \frac{k}{h}$$

ist.

Wenn wir uns jetzt auf diese Hypothese einlassen, so ist es erforderlich, ihre Berechtigung einer eingehenden Kritik zu unterwerfen. Diese wird sich zunächst mit der gewählten Dimensionierung zu befassen haben, die allein ja auf die Vermutung führt, k/h sei die Messungsperiode der Schwankung. Diese Dimensionierung war in der früheren Arbeit abweichend vom üblichen Gebrauch ohne nähere Begründung verwendet worden; während allgemein die Temperatur in Graden, die Boltzmannkonstante in Energie pro Grad, also k/h als Frequenz pro Grad ausgedrückt wird, wobei die Gradbezeichnung als besondere Dimension gilt, war dort die Temperatur eine reine Zahl, die Boltzmannkonstante eine Energie, k/h eine reziproke Zeit. Um uns über die Bedeutung dieser Dimensionsfrage klar zu werden, fragen wir zunächst, was sich in den Beziehungen ändert, wenn wir den Temperaturgrad wieder als besondere Dimension einführen. Offenbar in all den Fällen nichts, wo die Temperatur in der Verbindung $k\vartheta$ oder $k\tau$ auftritt, die auf jeden Fall die gleiche Dimension einer Energie besitzen muß, d. h. in allen Formeln der früheren Arbeit mit Ausnahme der Gl. (20) und ihrer Anwendungen. Hier allerdings muß, wenn τ_2 nicht mehr eine reine Zahl ist, die Dimensionsgleichheit beider Seiten durch Hinzufügen einer Konstanten von der Dimension einer Temperatur hergestellt werden, die wir mit Θ bezeichnen wollen. Diese Konstante spielt dann offenbar die Rolle einer charakteristischen Temperatur ähnlich wie in der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärmen, ist aber, wenn nicht ν nochmals irgendwie eingeführt werden soll, von der Periode unabhängig, also universell zu denken. Die Gleichung lautet also jetzt

$$\frac{\omega - \omega_0}{4\pi} = \frac{\nu}{\tau_2} \Theta.$$

Sie geht in die ursprüngliche Form (20) über, wenn τ_2 in Bruchteilen der charakteristischen Temperatur gemessen wird. Genau das gleiche erreicht man aber, wenn man bei der Dimensionierung der Temperatur als reiner Zahl bleibt, anstatt der bisher unterstellten absoluten Celsiusskala aber ein anderes absolutes Temperaturmaß einführt, das sich zu jener wie $\Theta : 1$ verhält. Hieraus erkennt man, daß der Verzicht auf den Grad als einer besonderen Dimension keine andere Wirkung hat, als die Beseitigung der willkürlichen Wahl des Temperaturmaßes. Gerade diese Forderung ist aber aus Gl. (20) eigentlich ohne weiteres ablesbar; denn der (hypothetische) Zusammenhang zwischen der spektralen Breite ω und der Kohärenztemperatur kann die angenommene einfache Form nur für eine thermodynamisch bestimmte Temperaturskala haben, die *durchaus*

nicht gerade die Celsiuskala zu sein braucht. Gl. (20) ist also nur richtig, wenn die Temperatur in dem „richtigen“ Maß gemessen wird. Zu dieser unbekannten richtigen Temperaturskala gehört ein ebenso unbekannter Wert der Boltzmannkonstante anstatt des üblichen $\sim 1,34 \dots 10^{-16}$ der Celsiuskala, und dieser unbekannte Wert wäre also durch die Beziehung

$$k = h \mu$$

in engstem Zusammenhang mit der richtigen Messungsperiode der Schwankung gebracht. Dies ist, zu seiner letzten, allerdings zunächst hypothetischen Folgerung durchgeführt, der Beitrag des Schwankungsbegriffs zur allgemeinen Quantentheorie.

Für die Anwendung auf die Frage der spektralen Breite bedeutet dieses Ergebnis eine Abschwächung unserer früheren Behauptungen: In Gl. (20a)

$$\frac{\omega'}{4\pi} = \frac{k}{h} \left(\frac{h\nu}{k\vartheta} - \log \left(e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1 \right) \right)$$

ist der Faktor k/h nicht mehr $\sim 2 \cdot 10^{10}$, sondern unbekannt und erst aus dem Experiment zu ermitteln. Wenn die angezogenen Versuche an den D -Linien mit diesem Wert einigermaßen stimmen, so ist dies ein theoretisch nicht voraussehbares Zusammentreffen. Andererseits wächst die Bedeutung des Versuchs von einer Prüfung eines naheliegenden Zusammenhangs zur Erschließung einer absoluten Größe von sehr allgemeiner Bedeutung, die man wohl am zutreffendsten als absolute Boltzmannkonstante (absolut im Sinne der Loslösung von jedem willkürlichen Temperaturnaß) bezeichnen kann. Mit ihrer Bestimmung wäre die Festlegung der Temperaturskala erreicht, der Grad als besonders dimensionierte Größe entbehrlich geworden.

Um die Bedeutung dieses Ergebnisses klar herauszustellen, schreiben wir die drei Temperaturen unserer früheren Arbeit jetzt als Funktionen der Schwankung an.

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{k}{h\nu} \log \frac{Z_\mu}{Z_\mu - 1},$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{k}{h\nu} \log \frac{1}{Z_\mu - 1},$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{k}{h\nu} \log Z_\mu.$$

Diese drei Beziehungen können, sobald Z_μ sich mit der Messungsperiode überhaupt ändert, nur für einen bestimmten Index μ gleichzeitig richtig sein; eine andere Messungsperiode führt nicht etwa auf ein anderes mögliches Maßsystem der Temperaturen.

sondern auf thermodynamisch unbrauchbare Funktionen. Die Brücke von der Quantenschwankung zur Temperatur enthält als wesentliches Bindeglied eine ganz bestimmte Frequenz.

Bei der Wichtigkeit dieses Punktes empfiehlt es sich, die Sachlage noch von einer anderen Seite zu beleuchten. Zu diesem Zweck fragen wir nach der allgemeinen Bedeutung der Boltzmannkonstante k und deren Grundlage, der berühmten Gleichung

$$S = k \log W.$$

Es ist bekannt, daß diese Bezeichnung, ja die Größe von k bei Boltzmann nirgends zu finden ist, vielmehr begnügte sich derselbe mit der Klarstellung des Zusammenhangs zwischen S und $\log W$, ohne sich mit dem Wert des Proportionalitätsfaktors selbst zu befassen. Tatsächlich enthält diese Aussage auch den ganzen wesentlichen Sachverhalt, der Wert

$$k = 1,34 \dots 10^{-16} \text{ erg/Grad Celsius}$$

hat lediglich die Bedeutung des Anschlusses an die absolute Celsiusskala, der an sich in keiner Weise notwendig ist; denn jedes andere, dem Celsiusgrad proportionale Temperaturmaß mit dem gleichen Nullpunkt tut thermodynamisch den gleichen Dienst. Ebenso gleichgültig bleibt die Dimension von k , es muß nur $k \cdot T$ eine Energie sein, die Dimension von k hängt also von der von T ab, und diese kann ebensogut als Energie oder als reine Zahl oder noch anders gewählt werden. Wenn man ihr die Dimension „Grad“ zuschreibt, so ist dies nur eine Art Neutralitätserklärung gegenüber diesen Möglichkeiten. k ist also zunächst ein weder seinem Wert noch seiner Dimension nach festgelegter Faktor, dessen üblicher Betrag nur den Zweck des Anschlusses an die vorhandene thermometrische Skala hat; dies ist wohl auch der Grund, daß derselbe bei Boltzmann nicht vorkommt.

Auch bei der Strahlung, wo wir eine Temperatur, also auch Entropie, nicht aus der abzählbaren Wahrscheinlichkeit W , sondern aus der Schwankung ableiten, bleibt dieser Tatbestand zunächst derselbe. In der Beziehung

$$\frac{1}{T_s} = \frac{k}{h\nu} \log Z_\mu$$

ist μ , d. h. die Periode der Schwankungsmessung vorgeschrieben, k ist noch willkürlich. Hier bietet sich aber die Möglichkeit der Heraushebung eines ausgezeichneten Falles: Wenn die Dimension von k so gewählt wird, daß k/h ebenfalls eine Periode ist, so kann es mit der Periode μ gleichgesetzt werden. Hierdurch wird diese

für das Problem offenbar sehr wichtige Zeitgröße in die Gleichung zahlenmäßig eingeführt und gleichzeitig die Boltzmannkonstante festgelegt, also eine Unbestimmtheit sinngemäß ausgefüllt, ein freier Platz derjenigen Größe zugewiesen, deren Bedeutung für das Problem sich aufdrängt. Daß dabei die Boltzmannkonstante in nächste Verwandtschaft zu einer absoluten Zeit tritt, ist in diesem Zusammenhang kein Nachteil; denn die Verknüpfung der Temperatur mit der Zeit entspricht durchaus der innersten Gesetzmäßigkeit des zweiten Hauptsatzes. Dagegen verschwindet der Celsiusgrad aus dieser Thermodynamik; nicht nur der Nullpunkt, sondern auch das Maß der Temperatur wird von der Beziehung auf die besonderen Eigenschaften des Wassers befreit.

Hierdurch erkennt man, daß der Ansatz

$$\mu = \frac{k}{h}$$

eigentlich nicht so sehr eine physikalische Hypothese ist als eine zur Abrundung der Thermodynamik notwendige Ergänzung, deren hypothetischer Teil sich auf die Möglichkeit beschränkt, eine von den Eigenschaften spezieller Stoffe befreite, reine Thermodynamik auf anderem Wege zu begründen.

Planegg bei München.

(Eingegangen 1. Februar 1936)

**Untersuchung
der elektrischen Eigenschaften des Abreißbogens
Von Karl Gaulrapp**

(Mit 19 Figuren)

Die elektrischen Eigenschaften des Abreißbogens, der in der Spektroskopie häufig Anwendung gefunden hat (1) und neuerdings wieder findet (2), sind bisher noch sehr wenig untersucht. W. F. Kraus (3) und W. Burstyn (4) befaßten sich vor allem mit den Minimalstromstärken und Minimalspannungen, die für die Erzeugung eines Abreißbogens erforderlich sind. Ferner stellte Ives (5) entsprechende Charakteristiken für einige Metallbogen auf. Oszillographische Aufnahmen machten zuerst Anderson und Kretschmar (6) mit Wolframelektroden und stellten dabei fest, daß die Kennlinien die eines Lichtbogens sind.

Die vorliegende Arbeit ist der Weiterführung derartiger Untersuchungen gewidmet unter besonderer Berücksichtigung anderer Elektrodenmaterialien und des Einflusses von Art und Druck der umgebenden Gasatmosphäre.

§ 1. Versuchsanordnung

Die zur Erzeugung der Abreißbogen dienende Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Ihre Konstruktion erlaubt, bei beliebigem Füllgas und Gasdruck die Elektroden reproduzierbar und mit regelbarer Geschwindigkeit und Beschleunigung zu trennen. Ferner war die Einrichtung so getroffen, daß auch während des Abreißvorganges der jeweilige Elektrodenabstand meßbar war.

Die Elektroden *E* sind kurze Stäbchen von 4 mm Durchmesser. Die als Kathoden dienenden Stäb-

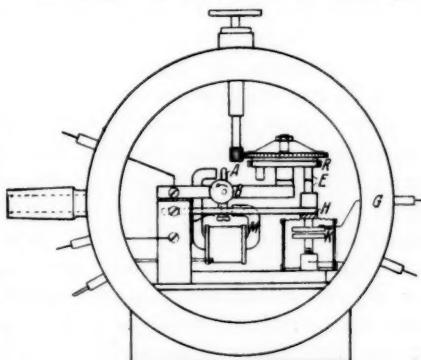


Fig. 1. Apparatur

chen sind in einem Revolver R befestigt, durch dessen Drehen sie leicht ausgewechselt werden können. Die Anode ist in den beweglichen Hebel H eingeschraubt. Die Kathoden werden in den Revolver auf einer Spiegelglasplatte so eingesetzt, daß sie mit dem unteren Rand des Drehzapfens genau in einer Ebene liegen, wodurch gewährleistet wird, daß beim Auswechseln die neue Elektrode genau in derselben Höhe wie die alte sitzt. Der bewegliche Hebel H wird durch eine Feder leicht nach oben gedrückt, so daß ein ausreichender elektrischer Kontakt vorhanden ist.

Um den Abreißvorgang einzuleiten, wird mittels eines geeignet geformten Elektromagneten M und eines Ankers A ein Exzenter B gedreht, der auf dem Hebel H aufliegt und ihn und damit die Anode bei der Drehung nach unten bewegt. Die Einstellung war so gewählt, daß sich die Elektroden maximal etwa 0,8—1,0 mm voneinander entfernen. Um den Abreißvorgang in verschiedenen Gasen von beliebigem Druck zu erzeugen, war die ganze Apparatur in ein zylindrisches Gehäuse G eingesetzt, auf dessen ringförmige Stirnflächen Spiegelglasplatten mittels eines Spannrahmens angepreßt waren. Als Dichtung dienten Gummiringe. Die Drehung des die Kathoden tragenden Revolvers erfolgte von außen durch einen Schliff. Als Pumpe diente eine zweistufige Quecksilberdiffusionspumpe mit einer vor das Entladungsgefäß geschalteten Gasfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt war. Zur Messung der Drucke diente ein MacLeod. Um andere Gase in das Entladungsgefäß zu füllen, wurde mit dem neuen Füllgas zunächst mehrere Male gespült und dann auf den richtigen Druck aufgefüllt.

Zur Untersuchung der Abreißbogen wurde ein *Dreischleifen-oscillograph* von Siemens & Halske (L. Nr. 8189; 1930) verwendet. Die beiden Hochfrequenzschleifen (Eigenschwingung 12000 Hz im Vakuum) dienten der Messung von Strom und Spannung.

Zur Messung des während des Abreißen dauernd veränderlichen Elektrodenabstandes wurde nach dem Vorschlag von E. Mauz folgende Hochfrequenzmethode angewendet: An dem die Anode tragenden Hebel H befindet sich, isoliert angesetzt, eine Kondensatorplatte K , die sich beim Abreißen einer zweiten feststehenden Platte nähert und damit die Kapazität des Kondensators verändert. Dieser befindet sich im Gitterkreis eines Röhrensenders, der dabei seine Wellenlänge entsprechend der Bewegung des Hebels H und der damit verbundenen Kapazitätserhöhung des Kondensators von etwa 152 m auf 158 m ($\Delta\nu \approx 75$ kHz) erhöht. Die Schwingungen werden von einem festabgestimmten Empfänger in Anodengleichrichterschaltung empfangen, wobei dessen Anodenstrom, der über

die dritte Oszillographenschleife mit einer Empfindlichkeit von etwa 6 mm/mA geleitet wird, von einem durch geeignete Gittervorspannung eingestellten Wert von 3,2 mA durch die auftretende Verstimmung auf etwa 0,1 mA herabsinkt.

Um beim Arbeiten mit niederen Drucken von den aus dem Lichtbogen auf die Kondensatorplatten fliegenden Ladungsträgern nicht gestört zu sein, war es nötig, den Kondensator in einen allseits geschlossenen Metallzylinder zu bringen, dessen Deckel eine gewellte Membran aus Aluminiumfolie bildete, die die Bewegungen der Anode nicht hemmte.

Das Prinzip der Schaltung zeigt Fig. 2.

Zum Betrieb diente eine kleinere Akkumulatorenbatterie B von 50 Zellen, an der die Spannung von Zelle zu Zelle abgegriffen werden konnte. Ihr positiver Pol war geerdet. Da sie nur sehr kurzzeitig Strom liefern mußte, konnte sie stark überlastet werden. Der Strom führt über einen induktionsarmen Widerstand zu den Elektroden. Dieser Widerstand war aus langen, gerade auf einem Brett ausgespannten Konstantandrähten hergestellt. Parallel zur Stromschleife des Oszillographen liegt ein mehrstufiger Nebenschluß. Zur Messung der Spannung ist die Spannungsschleife über einen Stöpselrheostaten an den Klemmen der Apparatur angeschlossen. Ein Präzisionsvoltmeter V diente zur Eichung.

Die Oszillographentrommel wurde durch einen Synchronmotor angetrieben, wobei die Tourenzahl bei direkter Übersetzung 1500/min betrug. Der automatische Momentverschluß war so eingestellt, daß er während 3 Umläufen = $\frac{3}{25}$ Sek. öffnete. Um den Abreißvorgang während dieser Zeit vor sich gehen zu lassen, wurde der Auslösemagnet für den Momentverschluß in Serie mit einem polarisierten Relais geschaltet, das seinerseits mit einer Verzögerung von etwa $\frac{1}{25}$ Sek. den Strom für den Abreißmagneten M einschaltete. Somit wurden beim ersten und dritten Umlauf der Trommel die Null-

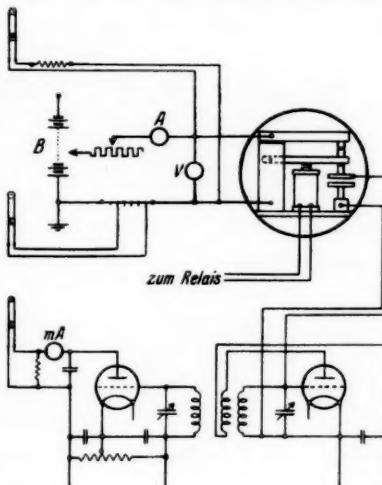


Fig. 2. Prinzipschaltung

linien, und beim zweiten Umlauf der eigentliche Abreißvorgang aufgezeichnet. Um die Batterie nur kurzzeitig zu beladen und um ein Zusammenbacken der Elektroden durch den längere Zeit fließenden Strom zu verhüten, wurde der Hauptstrom und der Relaisstrom gleichzeitig durch einen zweipoligen Schalter geschlossen, so daß, da der Momentverschluß spätestens nach vier Umläufen der Trommel geöffnet wurde, der Strom höchstens $\frac{1}{5}$ Sek. über die geschlossenen Elektroden floß, bis der Abreißvorgang erfolgte.

§ 2. Eichung

Die Stromschleife des Oszillographen mit ihrem zugehörigen Nebenschluß wurde mit einem Präzisionsamperemeter geeicht. Eine besondere Eichung der Spannungsschleife war nicht notwendig, da bei jeder Aufnahme nach dem Erlöschen des Abreißbogens die eingestellte Batteriespannung beim dritten Umlauf der Trommel aufgezeichnet wurde und dann am Voltmeter V abgelesen werden konnte. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 3\%$ der Batteriespannung bzw. der Kurzschlußstromstärke.

Um die dritte Schleife, die die Bogenlänge aufzeichnet, zu eichen, wurde folgendermaßen verfahren: An Stelle des die Kathoden tragenden Revolvers wurde eine Vorrichtung eingesetzt, die es gestattet, die Anode mit einer Mikrometerschraube meßbar nach unten zu drücken. Für verschiedene, um je $0,1$ mm auseinander liegende Werte wurde die entsprechende Ablenkung der Oszillographenschleife aufgenommen. Fig. 3 gibt die Abhängigkeit der Ablenkung

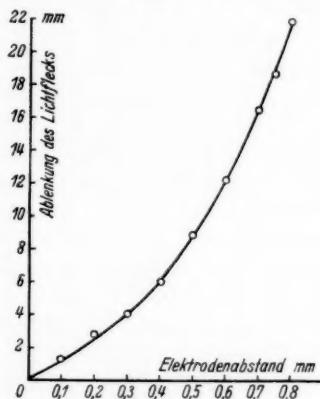


Fig. 3. Eichkurve
für den Elektrodenabstand

des Oszillographenausschlags von der direkt gemessenen Entfernung der Elektroden wieder. Diese Eichung wurde für jede neu eingesetzte Anode neu vorgenommen.

Daß auch dynamisch, d. h. beim Öffnen der Elektroden auf etwa 1 mm in $\frac{1}{100}$ Sek. durch diese Methode der Bewegungsvorgang noch richtig wiedergegeben wird, wurde dadurch geprüft, daß, nachdem die Apparatur nahe an den Oszillographen herangebracht war, über einen an dem beweglichen Hebel H angebrachten Spiegel ein Lichtpunkt auf die Oszillographentrommel abgebildet

wurde, so daß der Bewegungsvorgang gleichzeitig optisch und elektrisch aufgezeichnet werden konnte. Ein Vergleich der beiden Kurven gab nach entsprechender Umrechnung gute Übereinstimmung.

§ 3. Zeitcharakteristiken

Fig. 4 zeigt ein nach der beschriebenen Weise erhaltenes Oszillogramm. Abszisse der drei übereinander aufgezeichneten Koordinatensysteme ist die Zeit. Bei einer Umlaufzahl von 1500/min entspricht im Original die Strecke 5,35 mm einer Zeit von $1/1000$ Sek.

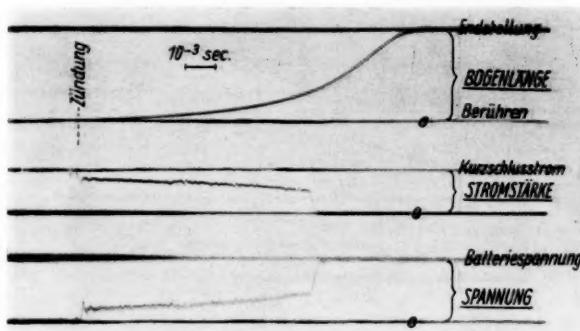


Fig. 4. Oszillogramm eines Abreißbogens

Als Ordinate ist im oberen Koordinatensystem der Elektrodenabstand, der gleich der Bogenlänge ist, im mittleren die Stromstärke und im unteren System die Spannung aufgezeichnet.

Sobald die Elektroden sich voneinander entfernen, setzt der Bogen ein, was man im Oszillogramm daran erkennt, daß die Stromstärke, die vorher den durch Klemmenspannung und Vorschaltwiderstand gegebenen Kurzschlußwert hatte, auf den Wert der Bogenstromstärke absinkt. Die Spannung steigt vom anfänglichen Wert 0 auf einen Wert von der Größenordnung 10—15 Volt an. Wie man aus allen Oszillogrammen erkennen kann, ist die vom Beginn der Zündung bis zum Aufbau des Bogens erforderliche Zeit kleiner als 10^{-4} Sek.

Nimmt die Bogenlänge mit fortschreitender Zeit zu, so sinkt die Stromstärke ab, während die Spannung zunimmt. Dabei kann man erkennen (Fig. 5), daß der Bogenentladung noch kleine Schwingungen mit Spannungsamplituden bis etwa 5 Volt und einer Frequenz von etwa 10^4 Hz überlagert sind und zwar entspricht dabei einer

Stromverkleinerung eine Spannungsvergrößerung und umgekehrt. Diese Schwingungen wurden bei allen untersuchten Metallen beobachtet.

Während die Charakteristiken der Metallbogen in bezug auf Zusammengehörigkeit von Strom, Spannung und Bogenlänge stets gut reproduzierbar sind, und die Stromstärke und Spannung der Bewegung der Elektrode innerhalb der Genauigkeit der Ablesung unmittelbar folgen, ist beim Kohlebogen infolge der großen Wärmeträgheit eine Zeit von einigen Zehntelsekunden nötig, bis Strom

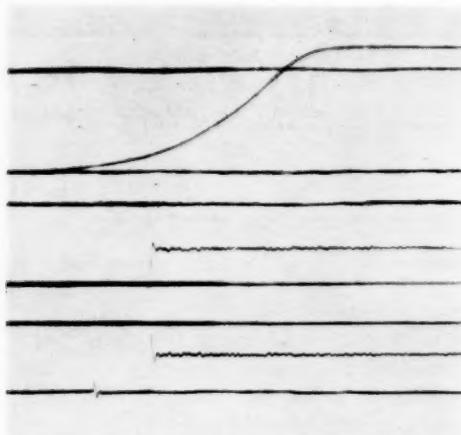


Fig. 5. Schwingungen, dem Abreißbogen überlagert
(Aufnahme von Pb)

und Spannung sich auf die zu der entsprechenden Bogenlänge gehörenden Größen einstellen. Während dieser Zeit schwanken Stromstärke und Spannung unregelmäßig hin und her, bis plötzlich die Stabilität eintritt. Figg. 6a und 6b zeigen dies am Beispiel von C- und Cu-Abreißbogen. (Die Umdrehungszahl der Trommel war bei diesen Aufnahmen $n = 150/\text{min.}$)

Beim Cu-Bogen wurde ferner der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden untersucht. Es wurde die Oberfläche je eines Elektrodenpaares 1. fein gedreht, 2. grob gedreht, 3. grob gefeilt, 4. poliert und 5. gedreht und eingölzt. Auf den Aufnahmen zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede.

Nach einer gewissen Zeit erlischt der Abreißbogen, wobei die Stromstärke auf 0 sinkt und an den Elektroden sich die angelegte

Batteriespannung einstellt. Nach der Kaufmannschen Bedingung (7) wäre zu erwarten, daß der Bogen stets bei einer bestimmten Bogenlänge erlischt, nämlich dann, wenn die Strom-Spannungscharakteristik

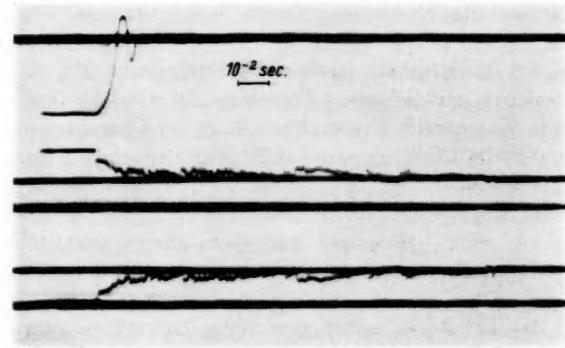


Fig. 6a. Entstehung eines Kohlebogens.

(Umdrehungszahl der Trommel $n = 150$ /min; Batteriespannung $U = 82$ Volt; Vorschaltwiderstand $R = 10 \Omega$; Luft 750 mm Hg.) Die Apparatur ist so eingestellt, daß noch eine kleine Überschwingung des Hebels H erfolgt

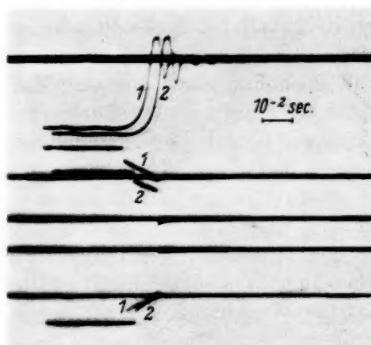


Fig. 6b. Entstehung von Kupferbogen.

($n = 150$ /min; $U = 86$ Volt; $R_1 = 10 \Omega$; $R_2 = 15 \Omega$; Luft 750 mm Hg.) Bei Aufnahme 2 erlischt der Bogen infolge des zu großen Vorschaltwiderstandes; bei Aufnahme 1 bleibt er bestehen

die Widerstandsgerade, die die Verbindung der Batteriespannung mit der Kurzschlußstromstärke im Koordinatensystem darstellt, nicht mehr schneidet. Es zeigt sich jedoch, daß die Abreißbogen diese

Bedingung nicht erfüllen, sondern stets erlöschen, bevor diese Bedingung erfüllt ist, und zwar schwankt die Dauer der Abreißbogen bei sonst ganz gleichen Bedingungen um einige hundert Prozent. Es wurde oft beobachtet, daß die Abreißbogen erloschen, nachdem die Elektroden ihre Endstellung längst erreicht hatten. Die mittlere Dauer wächst mit der Zunahme von Strom und Spannung. Sie ist außerdem bei Metallen mit tieferem Schmelzpunkt (Pb, Zn) größer als bei solchen mit höherem Schmelzpunkt (Cu, W) und in Luft größer als in Wasserstoff, was nach der Lage der Charakteristiken (vgl. Figg. 7 und 8) im Einklang mit der Kaufmannschen Theorie steht. Bei schnellerem oder langsamerem Abreißen erlischt der Bogen nicht bei gleicher Bogenlänge, es scheint vielmehr die zeitliche Dauer konstant zu sein. Genauere und vor allem quantitative Angaben sind jedoch wegen der großen Streuung der Werte nicht möglich.

Für das Erlöschen selbst muß eine kurzzeitige Störung verantwortlich gemacht werden, die wahrscheinlich im Kathodenfleck zu suchen ist. Wie bekannt ist und später noch eingehender gezeigt wird, wandert der Kathodenfleck bei vielen Metallen sprungartig über die Kathodenfläche und zwar versucht er dabei stets, wie die Versuche zeigen, sich an neuen Stellen anzusetzen. Gelingt ihm dies, etwa infolge einer besonderen Beschaffenheit der Oberfläche, nicht in so kurzer Zeit, daß die Kathode noch genügend heiß ist um zu emittieren, so muß die Entladung zusammenbrechen. Unterschreiten Strom und Spannung einen gewissen Mindestwert, so tritt kein Bogen mehr auf, der Strom sinkt in mit vorliegenden Mitteln unmeßbar kurzer Zeit auf 0 und die Spannung steigt auf den Wert der Batteriespannung. Auf der anderen Seite erlischt der Bogen nicht mehr beim Überschreiten gewisser Strom- und Spannungswerte, die von der Natur des umgebenden Gases und dessen Druck abhängen. Je höher der Druck ist, desto kleinere Spannungen und Stromstärken reichen hin, um den Bogen in Luft aufrechtzuhalten, im Gegensatz zu Wasserstoff, bei welchem mit höher werdendem Druck auch größere Werte für Strom und Spannung erforderlich sind. Dies steht mit der Kaufmannschen Theorie nicht in Einklang, da wie später gezeigt wird, die Strom-Spannungscharakteristiken bei kleineren Drucken tiefer liegen. Offenbar ist die Oxydation des Metalls durch den vorhandenen Sauerstoff der Grund für diese Tatsache.

§ 4. Strom-Spannungscharakteristiken

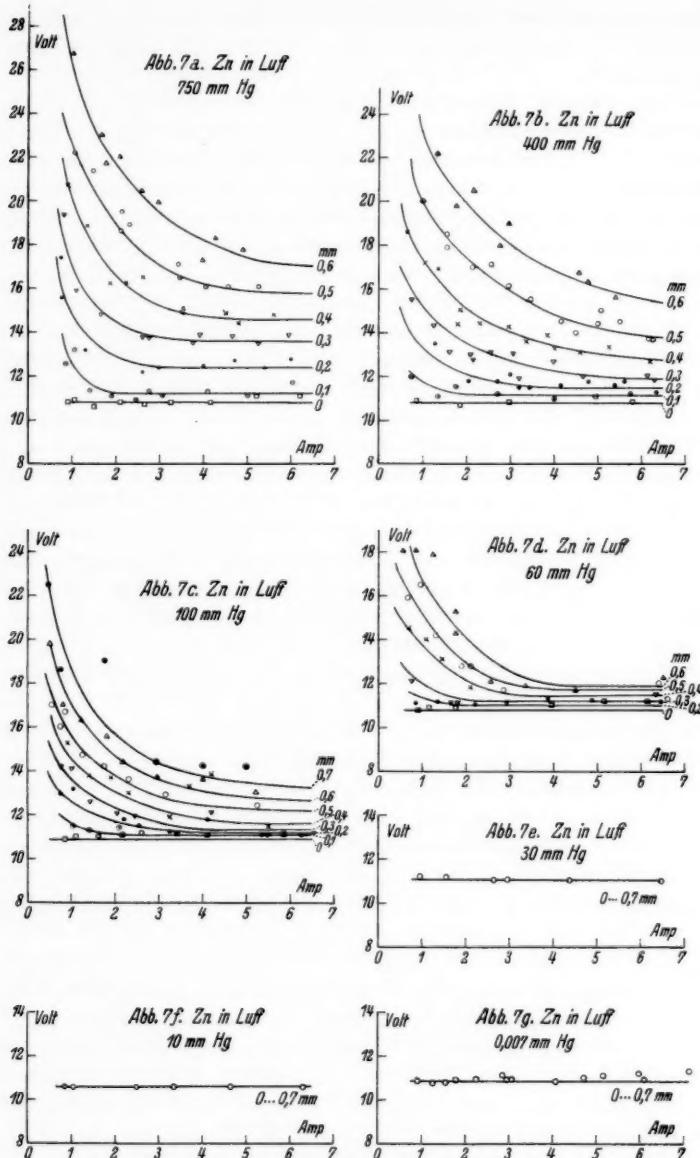
Nimmt man Zeitcharakteristiken auf, indem man bei jeder Aufnahme einen anderen Wert des Vorschaltwiderstandes einstellt, so

kann man aus diesen Oszillogrammen die Strom-Spannungscharakteristiken der Abreißbogen aufstellen. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

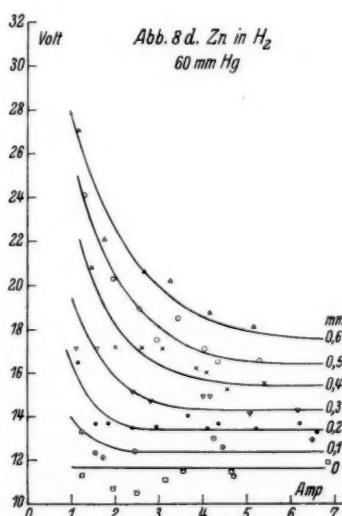
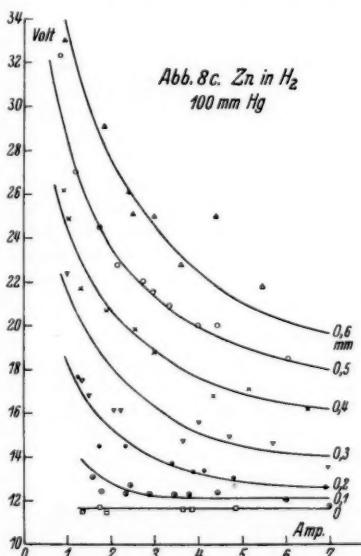
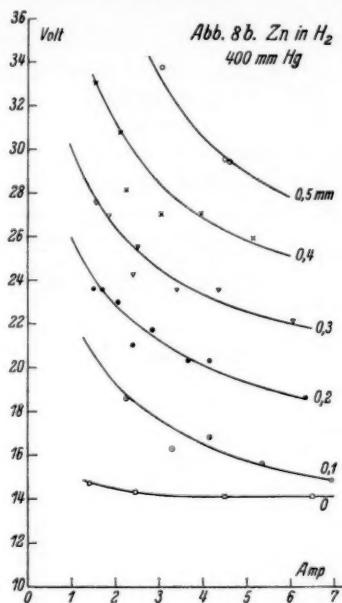
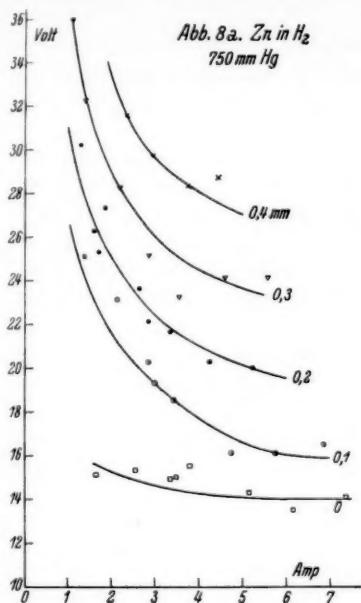
Mit Hilfe der Eichkurve für den Elektrodenabstand (vgl. Fig. 3) wurden bei jeder Aufnahme in der für diesen Abstand aufgezeichneten Kurve die Stellen ermittelt, an denen die Elektroden die Entferungen 0,1, 0,2 usw. bis 0,7 mm hatten und die zu diesen Punkten gehörenden Stromstärke- und Spannungswerte ermittelt. In einem Koordinatensystem wurden als Abszisse der Strom, als Ordinate die Spannung aufgetragen und die Bogenlänge (= Elektrodenabstand) als Parameter gewählt. Daher lieferte jedes Oszillogramm je einen Punkt für jede Kurve der zu erhaltenden Kurvenschar. Um die gesamte Kurvenschar zu erhalten, waren etwa 10—12 Aufnahmen bei gleichem Füllgas, Druck und Elektrodenmaterial erforderlich. Bei der Wahl der Batteriespannung mußte darauf geachtet werden, daß die Bogen von genügend großer Dauer sind und die sich einstellenden Werte von Bogenstrom und -spannung mit möglichster Genauigkeit abzulesen sind. Diese zwei Forderungen schließen sich gegenseitig aus, da einerseits bei kleiner Batteriespannung die Bogen sehr schnell erlöschen und andererseits bei Verwendung großer Batteriespannung, da diese nach Erlöschen des Bogens ebenfalls aufgezeichnet wird, vor die Oszillographenschleife ein größerer Widerstand vorgeschaltet werden muß, wodurch die Empfindlichkeit der Schleife und damit die Genauigkeit der Ablesung herabgemindert wird.

Eingehend wurden (Figg. 7 und 8) die Charakteristiken von Zink in Luft und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Gasdruck untersucht. Es zeigte sich, daß beim Arbeiten in Luft bei höherem Druck als etwa 300 mm Hg es notwendig war, für jede Aufnahme neue, frisch polierte Elektroden einzusetzen, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Dabei wurde für jede Aufnahme gesondert eine Bogenlängeneichung vorgenommen und zwar nach erfolgter Aufnahme des Abreißvorganges auf dem gleichen photographischen Papier. In diesem Falle (Figg. 7a und 7b) sind alle Aufnahmen völlig unabhängig voneinander, so daß die Tatsache, daß die gefundenen Punkte sich gut zu einer Kurve ordnen, eine Gewähr für Reproduzierbarkeit ist. Bei geringeren Füllgasdrucken war die Oxydation so gering, daß eine ganze Kurvenschar mit einem einzigen Elektrodenpaar aufgenommen werden konnte. Dies war auch bei Aufnahmen in Wasserstoff der Fall.

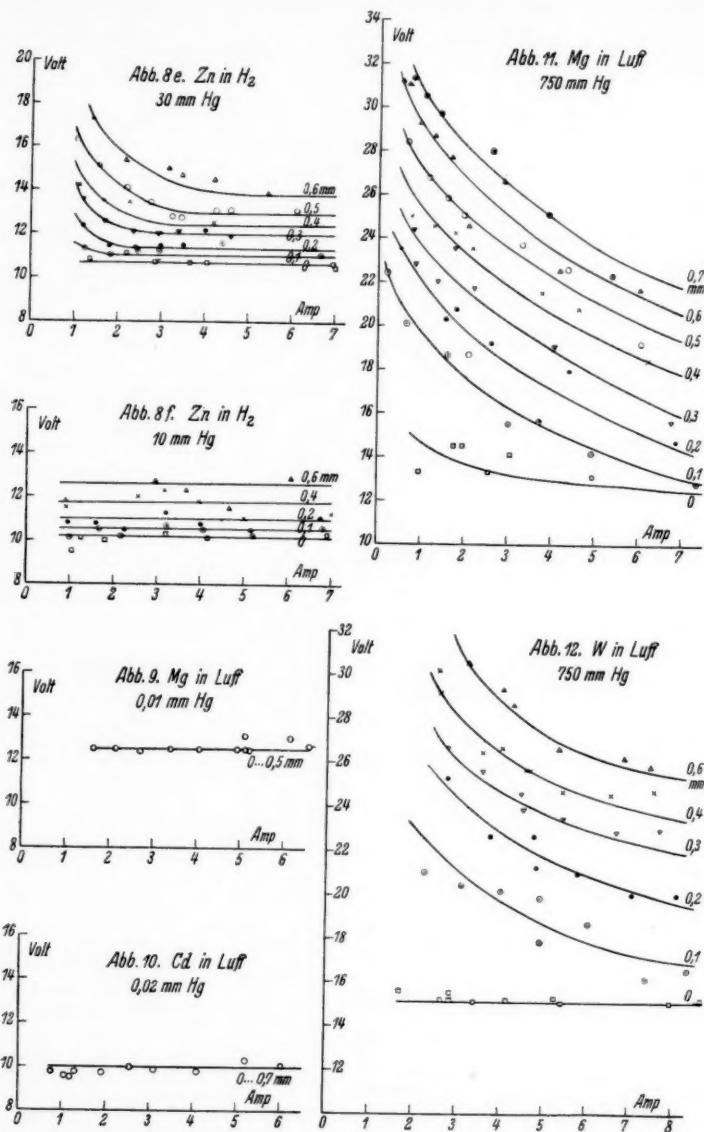
Wie man aus den Kurven erkennt, ergeben sich so beim Abreißbogen dynamische Charakteristiken, die den bei statischen



Figg. 7a-g. Strom-Spannungscharakteristiken der Abreißbögen von Zink in Luft bei verschiedenem Druck



Figg. 8a-d. Strom-Spannungscharakteristiken der Abreißbogen von Zink
in Wasserstoff



Figg. 8e—12. Strom-Spannungscharakteristiken der Abreißbogen von Zink, Magnesium, Cadmium und Wolfram

Kohle- und Metallbogen bekannten Charakteristiken entsprechen und in erster Näherung durch die Ayrton'sche Gleichung (8)

$$U = A + B \cdot l + \frac{C + D \cdot l}{i}$$

darstellbar sind, wie dies auch Anderson und Kretschmar (6) am speziellen Beispiel des Wolframabreißbogens in Luft von Atmosphärendruck fanden. In dieser Gleichung sind A , B , C und D von Elektrodenmaterial, Gas und Gasdruck abhängige Konstanten, ferner U die Spannung, i die Stromstärke und l die Bogenlänge. Bei ihrer strengen Gültigkeit sind die Watt-Stromstärkekurven Geraden, da

$$N = U \cdot i = C + D \cdot l + (A + B \cdot l) \cdot i$$

ist. Diese Beziehung ist gut erfüllt, wie das Beispiel der Fig. 13 (Zink in Luft 750 mm Hg) zeigt.

Auf eine Bestimmung der Konstanten der Ayrton'schen Gleichung für die Abreißbogen wurde verzichtet. Diese Gleichung sowie ihre Erweiterungen sind empirischer Natur und haben bisher zu keinen neuen Erkenntnissen geführt. Die bei den verschiedenen Verfassern sehr von einander abweichenden Konstanten konnten bisher noch nicht mit gewissen Eigenschaften des Elektrodenmaterials in Verbindung gebracht werden. Eine Ausnahme davon macht die von Nottingham (9) gegebene Erweiterungsgleichung

$$U = A + B \cdot l + \frac{C + D \cdot l}{i^n}$$

in der die Größe n eine lineare Funktion der Siedepunkte der Metalle bzw. Metalloxyde sein soll. Es ist indessen wenig wahrscheinlich, daß eine Erweiterungskonstante einer empirischen Gleichung eine so einfache Beziehung zur Siedetemperatur darstellt. Nottingham findet jedoch, daß diese Gleichung nur für Bogenlängen über 15 mm gilt und stellt für kurze Bogen eine Gleichung mit 10 Konstanten auf. Für Zink sind diese jedoch nicht angegeben, so daß eine Nachprüfung nicht möglich ist.

Die Charakteristiken werden mit fallendem Druck stets flacher, d. h. es gehören zu gleichen Werten für die Stromstärke stets kleinere Spannungen. (Figg. 7a—7g, 8a—8f). Es ist dies nach der Simonschen Theorie (10) verständlich, wonach bei geringerer Wärme-

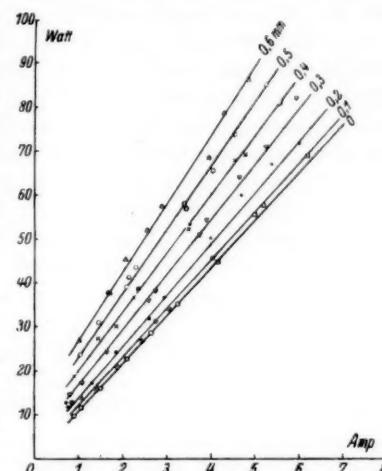


Fig. 13. Watt-Stromstärkekurven.
Zink in Luft 750 mm Hg

abgabe, die im wesentlichen durch Konvektion erfolgt, auch eine geringere Leistung zugeführt zu werden braucht, um das Gleichgewicht zwischen zugeführter und abgeführter Energie zu erhalten. Bei 60 mm Hg in Luft tritt eine merkliche Inkonstanz der Entladung auf, was vielleicht mit einem Übergang der Entladungsform in eine andere, wie sie etwa Hagenbach (11) beim Cu-Bogen beobachtet hat, in Zusammenhang gebracht werden kann. Wird der Druck noch mehr erniedrigt (bei Zn in Luft auf etwa 30 mm Hg), so ist auf den Oszillogrammen kein Abfallen des Stromes und Ansteigen der Spannung mit wachsender Bogenlänge mehr zu erkennen, auch ist die Spannung bei allen zu messenden Bogenstromstärken dieselbe. Im $(U i)$ -Diagramm ergibt sich für alle Drucke $p \leq 30$ mm Hg ein und dieselbe Parallele zur Stromachse, d. h. die Brennspannung ist in dem untersuchten Gebiet ($i \leq 6$ Amp., $l \leq 0,7$ mm) unabhängig von Bogenlänge und Bogenstromstärke. Eine ähnliche Konstanz ergibt sich bei allen Charakteristiken für die Bogenlänge „0“. Diese Werte beziehen sich auf die sofort nach der Zündung auftretenden Größen von Strom und Spannung der Zeitcharakteristik. Es läßt sich abschätzen, daß der Elektrodenabstand dabei nicht größer als 0,02 mm ist; ein genauerer Wert für die Bogenlänge läßt sich nicht angeben. In den Kurvenbildern ist daher diese kleinste Länge mit „0“ bezeichnet. Anderson und Kretschmar (6) geben den Wert von 0,005 mm für ihre kleinste meßbare Bogenlänge an, eine Genauigkeit, die in der vorliegenden Arbeit infolge der auch bei bester Politur noch vorhandenen Rauhigkeit der Elektroden und des Exzentrers kaum zu erreichen ist. Diese beiden Forscher finden die Konstanz der Spannung bei der Bogenlänge 0 bei ihren Wolfram-bogen in Luft nicht.

Bei den Abreißbogen von Zink in Wasserstoff liegen die Spannungswerte durchweg höher als in Luft, was wegen der großen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs mit der Simonschen Theorie im Einklang steht. Ein Übergang zu anderen Bogenformen bei kleineren Drucken wurde hier nicht beobachtet. Dagegen erkennt man bei Wasserstoff sehr gut den Übergang zur konstanten Brennspannung. Bei kleineren Drucken rücken die Kurven wieder zu einer einzigen Geraden zusammen. Diese Konstanz der Brennspannung bei kleinen Drucken wurde außer bei Zink noch bei Kupfer, Magnesium und Cadmium in Luft gesucht und gefunden, wie die Figg. 9 und 10 zeigen. Dabei gelang es jedoch niemals, diese Bogen länger als höchstens 0,05 Sek. aufrechtzuerhalten. Figg. 11 und 12 geben die Charakteristiken der Abreißbogen von Magnesium und Wolfram in Luft (750 mm Hg) wieder.

§ 5. **Mindestspannungen**

Die kleinste Spannung, mit der ein Bogen überhaupt noch brennen kann, ist offenbar die Grenzspannung, die sich bei der Bogenlänge 0 für genügend große Stromstärken einstellt. In der Zeitcharakteristik ist dies die sich sofort nach dem Zünden einstellende Spannung bei kleinem Vorschaltwiderstand. Diese Spannung ist auch die kleinste Spannung, bei der gerade noch ein Abreißbogen entsteht. Ist die angelegte Spannung kleiner, so geht, wie man im Oszillogramm sieht, die Stromstärke sofort auf 0, während die Spannung sich ebenso auf den Wert der Batteriespannung einstellt. Die Tabelle gibt die Werte dieser Mindestspannungen für die verschiedenen untersuchten Metalle in Luft von Atmosphärendruck.

Metall	Zn	W	Cu	Cd	Mg	Sb	Pb	Pt	Au	Ag	Al	Te
$U_{\min.}$ (Volt)	10,9	15,2	12,6	9,8	12,5	9,9	9,1	15,3	12,6	12,3	18,3	~ 3

Beachtenswert sind die Werte von Al und besonders von Te.

In Wasserstoff liegt die Mindestspannung höher und beträgt z. B. bei Zink 14 Volt. Es gelang nicht, einen Zusammenhang zwischen den Mindestspannungen und irgendwelchen Materialeigenschaften aufzufinden.

Kraus (3) und Burstyn (4) stellten ebenfalls Tabellen dieser Mindestspannungen auf; sie benutzten jedoch nur von Hand bewegliche Elektroden und extrapolierten die Brennspannung des stationären Bogens bei großer Stromstärke und kleiner Bogenlänge auf die Bogenlänge 0. Ihre Werte sind durchweg größer als die hier angegebenen und weniger genau.

Für die Mindeststromstärke läßt sich eine ähnlich einfache Methode, wie die hier zur Bestimmung der Mindestspannungen benutzte, nicht angeben.

§ 6. **Kathodenfleck und Stromdichte**

Die Dauer der Abreißbogen ist im allgemeinen von der Größenordnung 10^{-2} Sek. Nach dieser Zeit ist die Oberfläche der Elektroden noch so wenig beansprucht, daß man die Brennfleckspuren unter dem Mikroskop verfolgen kann. Die Vorgänge am Brennfleck sind für den Mechanismus der Bogenentladung besonders wichtig. Es wurden deshalb die frisch abgedrehten und polierten Kathoden der verschiedenen Metalle untersucht, nachdem ein kurzdauernder Bogen bestanden hatte. Dabei ließen sich deutlich drei Gruppen von Metallen unterscheiden:

1. Metalle, bei denen sich ein zusammenhängender, oft kreisrunder Kathodenfleck ausgebildet hatte, wie dies die Figg. 14a und 14b, die Aufnahmen von Kohle und Zink in 20 facher Vergrößerung

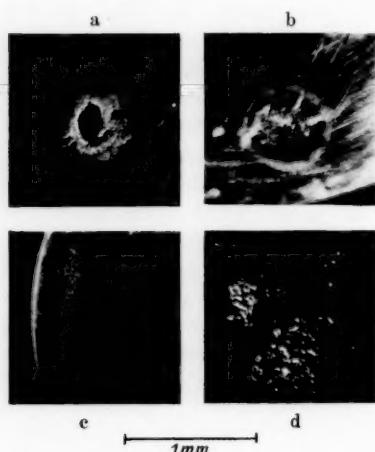


Fig. 14. Brennfleckspuren von Abreißbogen. Vergrößerung 20fach.

- a) Kathode von Kohle
- b) Kathode von Zink
- c) Kathode von Kupfer
- d) Anode von Platin

darstellen. Zu dieser Gruppe gehören vor allem Kohle, ferner Zink, Magnesium, Calcium und Cadmium.

2. Eine zweite Gruppe, zu der als typischster Vertreter Kupfer, ferner auch Silber und Gold gehören, zeichnen sich durch einen vollkommen diskontinuierlichen Kathodenfleck aus. (Fig. 14c, Kathode von Cu).

3. Alle anderen Metalle können in einer dritten Gruppe zusammengefaßt werden, die einen Übergang der beiden Gruppen darstellt. Folgende Metalle wurden untersucht und sind hier ungefähr in der Reihenfolge des Übergangs von Gruppe 1 nach 2 angeführt: Pt, W, Pb, Al, Sb, Fe. Bei ihnen ist der Kathodenfleck

nicht mehr zusammenhängend, er besteht entweder aus mehreren, in sich zusammenhängenden Teilen, oder es ist ein eigentlicher Kern vorhanden, in dessen Umgebung eine größere Zahl von kleineren Brennflecken entdeckt werden kann.

Man muß annehmen, daß bei den zu Gruppe 1 gehörenden Metallen der Kathodenfleck an einer Stelle der Kathode fest stehen bleibt, sich einbrennt, und die Kathode an dieser Stelle stark erhitzt, so daß der Bogen ein thermischer nach der Theorie von Simon (10) ist. Bei der zweiten Gruppe dagegen setzt sich die kathodische Basis entweder aus einer großen Anzahl kleinerer, gleichzeitig bestehender Flecke zusammen oder es wandert der Kathodenfleck — bei enorm hoher Stromdichte — sprunghaft über die Kathodenoberfläche hinweg. In diesem Falle wäre die thermische Emission nicht ausreichend, um das Bestehen des Bogens zu erklären. Eine dritte, vielleicht die wahrscheinlichste Möglichkeit ist die, daß der Kathodenfleck zwar aus einer großen Anzahl kleinerer Flecke be-

steht, daß aber stets neue Brennflecke entstehen, während andere wieder verlassen werden und so der Brennfleck über die Kathodenoberfläche wandert. Dafür spricht besonders die Tatsache, daß das von den Kathodenflecken bestrichene Gebiet mit wachsender Dauer des Abreißbogens zunimmt, während bei den Metallen mit festem Kathodenfleck dessen Größe bei Entladungszeiten bis zu einigen 10^{-2} Sek. nicht von der Brenndauer abhängt.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen von Ramberg (12), der die maximale Wanderungsgeschwindigkeit beim Stoltbogen, sowie die minimale Frequenz, Spannung und Stromstärke des Wechselstrombogens untersuchte, so ergibt sich fast vollkommene Übereinstimmung der drei Gruppen für diese Extremalbedingungen einerseits und dem Aussehen des Kathodenflecks andererseits. Ramberg findet nämlich folgende Maximalgeschwindigkeit des Kathodenflecks beim Stoltbogen:

Metall	C	Cd	Zn	Pb	Messing	Al	Fe	Cu
<i>v</i> (cm/sec)	8,9	20,3	23,4	58,5	107,3	116,5	121,3	168,2

und ordnet die Metalle nach steigender Minimalfrequenz beim Wechselstrombogen ($U = 688$ Volt, $i = 3$ Amp., $l = 2$ mm) in der Reihenfolge C, Al, Fe, Pb, Messing, Zn, Cd, Cu, W, sowie nach steigender Minimalspannung ($f = 1220$ Hz, $i = 3$ Amp., $l = 2$ mm) zu C, Al, Fe, Pb, Messing, Zn, W, Cd, Cu. Ramberg erklärt seine Versuche so, daß er durch Extrapolation der Richardsonschen Gleichung die thermische Elektronenemission J beim Siedepunkt der Metalle berechnet, und für Kohle, Platin, Wolfram, der *Kohlegruppe*, Werte in der Größenordnung von 10^3 bis 10^5 für J (Amp./cm²) findet, während bei den Metallen Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, der *Quecksilbergruppe*, J von der Größenordnung 10^{-1} bis 10^{-2} Amp./cm² ist. Der Bogen der Kohlegruppe wäre somit ein im wesentlichen thermischer, während die geringe Emission bei der Kupfergruppe nicht ausreichend wäre, das Bestehen des Bogens zu erklären, weshalb Ramberg für diesen Bogen eine im Wesen autoelektrische Emission durch die nach der Theorie von K. T. Compton (13) vor der Kathode vorhandene hohe Feldstärke annimmt. Gestützt wird diese Anschauung über die *Feldbogen* noch durch spektroskopische Aufnahmen des Kathodenflecks beim Hg-Bogen, die kein wesentlich stärkeres Spektrum als in der positiven Säule ergeben und damit auch die Annahme einer hohen Temperatur der Kathode nicht zulassen. Die Ergebnisse Rambergs am *Stoltbogen* und Wechselstrombogen lassen sich somit auf die hier wiedergegebenen zurückführen: Bogen mit kleiner Maximalgeschwindigkeit bzw. hoher Minimalfrequenz zeigen beim Abreißbogen und wahrscheinlich auch

beim stationären Bogen einen festsitzenden Kathodenfleck; Bogen mit großer Maximalgeschwindigkeit bzw. niederer Minimalfrequenz haben einen unzusammenhängenden Kathodenfleck, der über die Kathodenoberfläche wandert. Eine Schwierigkeit bietet sowohl in der Arbeit von Ramberg als auch in der vorliegenden die Unterbringung von Wolfram, das sich stets als Vertreter der 2. oder 3. Gruppe erweist, während es nach der Theorie der Elektronenemission beim Siedepunkt typisch zur ersten Gruppe gehören müßte*).

Daß auch chemische Reaktionen bei der Bildung des Kathodenflecks eine Rolle spielen müssen, zeigt sich darin, daß beim Abreißbogen mit Kohle in Wasserstoff der Fleck wesentlich verwaschener ist, und auch bei Zink nicht mehr die runde Form vorhanden ist. Auch mit abnehmendem Druck wird der Fleck immer mehr verwaschen. Vermutlich wirkt bei Zink (Fig. 14b) das sich in der kälteren Zone absetzende weiße, schwammige Zinkoxyd wie ein Wall, über den hinaus sich der Kathodenfleck nur schwer ausbreiten kann.

Ganz besonders interessiert noch die Stromdichte an der Kathode. Durch Verbindung einer oszillographischen Aufnahme mit einer Bestimmung des Durchmessers des Kathodenflecks kann man diese Stromdichte berechnen. Bei derartigen Messungen wurde die Kathodenoberfläche mit einem Mikroskop bei etwa 30- bis 40facher Vergrößerung auf eine Mattscheibe projiziert und der Durchmesser des Flecks gemessen. Da für die Stromstärke der Mittelwert des mit der Zeit abfallenden Stromes genommen wurde und vor allem für die Größe des Brennflecks der äußerste Durchmesser berücksichtigt wurde, darf man die Werte als eine untere Grenze für die Stromdichte ansehen.

Die Stromdichte des Kohleabreißbogens in Luft von Atmosphärendruck zeigt keine wesentliche Abweichung bei verschiedenen Stromstärken, wie folgende Tabelle zeigt:

Stromdichte. Homogenkohle in Luft. $p = 750 \text{ mm Hg}$

I (Amp.)	D (cm)	$F = \frac{D^2 \cdot \pi}{4} (\text{cm}^2)$	J (Amp./ cm^2)
4,9	0,080	0,0050	980
3,56	0,066	0,0034	1050
3,06	0,063	0,0031	990
1,84	0,060	0,00283	1130
1,73	0,047	0,00174	995
1,32	0,040	0,00126	1050

Mit abnehmendem Druck wird die Stromdichte geringer, wie dies Fig. 15 für Homogenkohle in Luft zeigt. Daß die von Seeliger

* Vgl. Anmerkung bei der Korrektur am Schluß der Arbeit.

und Schmick (14) gefundenen Werte wesentlich tiefer liegen, dürfte wohl weniger daran liegen, daß bei ihnen ein stationärer Bogen vorliegt statt des Abreißbogens, als vor allem daran, daß diese Autoren den Fleck auf einen Schirm abbildeten und ausmaßen, damit aber den Durchmesser des *optischen* Brennflecks (15) erhielten, der nach von Seeliger (15) ausgeführten Rechnungen wesentlich größer als die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Schmelzzone ist. Qualitativ stimmen jedenfalls die von Seeliger und Schmick und die hier wiedergegebenen Kurven gut überein, eine quantitative Umrechnung dürfte jedoch, da die maximale Temperatur des Kathodenflecks nicht bekannt ist, nicht möglich sein. Je kleiner der Druck wird, um so verwaschener werden die Brennfleckenspuren, so daß unterhalb etwa 200 mm Hg keine Angabe der Stromdichte mehr möglich ist.

Ganz anders dagegen ist das Verhalten des Brennflecks vom Kohlebogen in Wasserstoff. Hier bleibt (Fig. 16) die Stromdichte konstant; der Fleck wird, besonders bei kleinerem Druck sehr stark verwaschen, so daß eine genaue Ausmessung nicht mehr möglich ist und die Meßpunkte eine starke Streuung um den Wert von etwa 1000 Amp./cm² zeigen. Eine ebensolche Konstanz der Stromdichte ist von

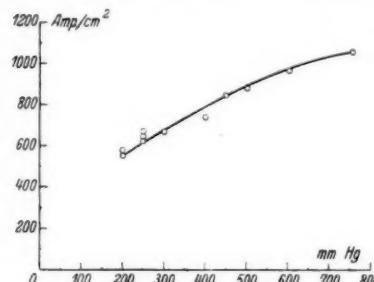


Fig. 15. Stromdichte bei Homogenkohle in Luft

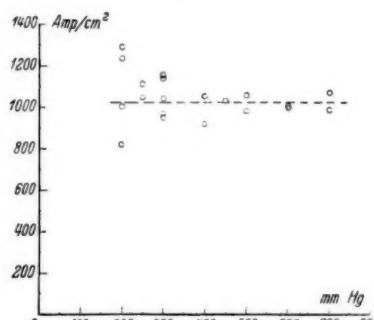


Fig. 16. Stromdichte bei Homogenkohle in Wasserstoff

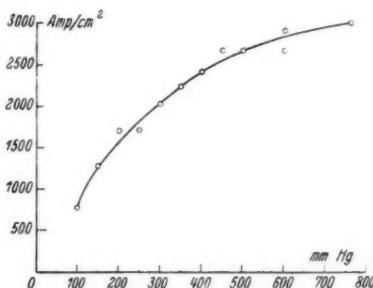


Fig. 17. Stromdichte bei Zink in Luft

Seeliger und Schmick auch beim Kohlebogen in Neon gefunden worden.

Bei Zink erhält man (Fig. 14b) ebenfalls kreisrunde Brennfleckspuren, die der Ausmessung bequem zugänglich sind. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Druck zeigt Fig. 17. Die Stromdichte liegt hier wesentlich höher als bei Kohle, nämlich bei etwa 3000 Amp./cm² bei Atmosphärendruck und ist bis etwa 100 mm Hg meßbar. In Wasserstoff zeigen sich beim Zinkbogen keine runden Flecke mehr, jedoch wäre auch hier durch Ausplanimetrieren einer großen Anzahl Flecke eine Stromdichtebestimmung noch möglich.

Auch Calcium und Magnesium zeigen Stromdichten in der Größenordnung von 3000 bis 4000 Amp./cm², jedoch scheint hier die Stromdichte mit fallender Stromstärke noch zu wachsen.

§ 7. Wechselstromabreißbogen

Außer mit Gleichstrom wurden noch einige Aufnahmen von Wechselstromabreißbögen gemacht; jedoch sind hier die Ergebnisse noch nicht zu einem Abschluß gelangt.

Schickt man einen Wechselstrom über die Elektroden und reißt man diese in einem bestimmten Augenblick auseinander, so fällt die Stromstärke beim Zünden um einen kleinen, von der Klemmenspannung abhängigen Betrag ab, verläuft dann etwa sinusförmig weiter (Oszillogramm, Fig. 18), um dann, beim Erlöschen des Bogens, wenn die Stromstärke auf einem sehr kleinen Wert angekommen ist, vollständig auf 0 abzusinken. Die Spannung steigt dabei beim Zünden auf einen Wert von etwa 12 bis 15 Volt, je nach dem Elektrodenmaterial, steigt bei größer werdendem Elektrodenabstand etwas an und springt beim Erlöschen auf den Wert der momentanen Klemmenspannung. Erfolgt die Zündung vor dem Erreichen des Scheitelwertes der Kurzschlußstromstärke, so geht die Stromstärke während des Bogens durch ein Maximum, und zwar im gleichen Zeitpunkt, in dem der Kurzschlußstrom seinen Höchstwert erreichen würde. Bei Verwendung einer Drossel als Vorschaltwiderstand und starker Phasenverschiebung bleibt der Bogen während des Null-durchgangs der Klemmenspannung bestehen (Fig. 19). Die Spannung ist von diesem Punkt an der Klemmenspannung entgegengesetzt, um dann beim Erlöschen umzuschlagen. Rückzündungen wurden dabei, trotz der ausreichenden Spannung nie beobachtet. Erfolgt das Auseinandergehen der Elektroden in der Nähe des Null-durchgangs des Stromes, so tritt kein Abreißbogen auf. Die Zeitcharakteristik des Wechselstromabreißbogens ließ sich aus den Gleichstromcharakteristiken nicht konstruieren.

Während die Gleichstromabreißbogen, wie die Messungen zeigten, unter ganz gleichen Bedingungen von ganz ungleicher und offenbar statistisch verteilter Dauer $\Delta t = t_1 - t_0$ sind, und somit die elekt-

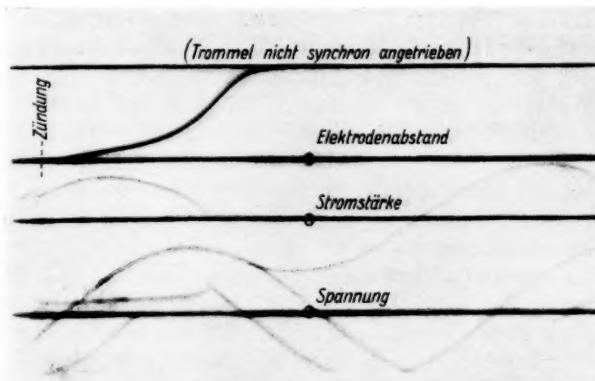


Fig. 18. Wechselstromabreißbogen bei induktionsarmem Vorschaltwiderstand

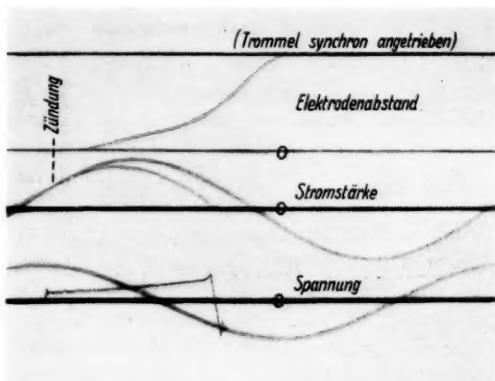


Fig. 19. Wechselstromabreißbogen bei Verwendung einer Drossel

trische Energie $\int_{t_0}^{t_1} U \cdot i \cdot dt$ von ganz verschiedener Größe ist, wird diese beim Wechselstromabreißbogen, wenn die Zündung stets in der gleichen Phase des Kurzschlußstromes erfolgt, unter der Voraussetzung gleicher Kurzschlußstromstärke und Klemmspannung weit-

gehend dieselbe. Diese Bedingung ist besonders dann gut erfüllt, wenn das Auseinanderreißen der Elektroden in dem Moment erfolgt, in dem die Spannung den zur Zündung notwendigen Mindestwert gerade überschritten hat, da dann kleine Verzögerungen, wegen der Kleinheit des Produktes $U \cdot i$ nicht sehr ins Gewicht fallen.

Es besteht daher die Möglichkeit, den Wechselstromabreißbogen unter den angegebenen Bedingungen als Lichtquelle für spektralanalytische Arbeiten zu benutzen. Bei genügend großen Stromstärken dürfte schon ein einmaliges Abreißen für eine genügende Belichtung der photographischen Platte ausreichen. Wird das exakte Abreißen etwa mittels einer durch Synchronmotor angetriebenen Kontaktscheibe besorgt, so ist zudem mit einer reproduzierbaren Intensität zu rechnen.

T. Kosbahn (16) hat diesen Vorschlag bereits in die Tat umgesetzt und den Wechselstromabreißbogen für spektralanalytische Zwecke mit Erfolg benutzt. Besonders bei den Metallen der ersten Gruppe ergaben sich recht reproduzierbare Verhältnisse, während dies bei Cu und Ag als Vertreter der zweiten Gruppe nicht immer ganz der Fall war, was auf das Wandern des Kathodenflecks bei diesen Metallen zurückzuführen sein wird.

§ 8. Zusammenfassung

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, *Abreißbogen* zwischen beliebigen Metallelektroden in verschiedenen Gasen von beliebigem Druck zu erzeugen. Strom, Spannung und Bogenlänge werden mit einem Oszillographen aufgezeichnet, wobei zur Registrierung der Bogenlänge eine Hochfrequenzmethode benutzt wurde. Es wurden die Strom-Spannungscharakteristiken besonders von *Zink* in Luft und Wasserstoff gezeichnet und gefunden, daß bei kleinen Drucken und Bogenlängen die Brennspannung unabhängig ist von Stromstärke und Bogenlänge. In einer Tabelle sind die zur Erzeugung von Abreißbogen erforderlichen *Mindestspannungen* für eine größere Anzahl von Metallen zusammengestellt. Ferner gelang es, die *Stromdichten* an der Kathode von Kohle- und Zinkabreißbogen in Abhängigkeit vom Druck zu bestimmen und die Metalle nach dem Aussehen der *Kathodenfleckspuren* in drei Gruppen zu teilen, die zu der von Ramberg getroffenen Einteilung der Metalle beim Stolt- und Wechselstrombogen in Beziehung stehen. Zum Schluß wird ein *Wechselstromabreißbogen* von stets gleichmäßiger elektrischer Energie beschrieben und ein Hinweis zu seiner Erzeugung gegeben. Dieser dürfte als Lichtquelle für die quantitative Spektralanalyse geeignet sein.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1933 und 1934 im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M. angefertigt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. K. W. Meißner, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich stets mit Rat und Tat unterstützte. In herzlicher Dankbarkeit gedenke ich auch Herrn Privatdozent Dr. E. Mauz †, der die Arbeit zu Beginn leitete und ihr stets großes Interesse entgegenbrachte. Auch möchte ich nicht versäumen, an dieser Stelle der Helmholtzgesellschaft für eine Zuwendung zur Beschaffung einer Oszillographenschleife, sowie der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M. für die freundlicherweise überlassenen Metallproben, die mir Herr Dr. E. Scheuer in liebenswürdiger Weise vermittelte, bestens zu danken.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Back, Ann. d. Phys. **70**. S. 333. 1923; E. Back und A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettsstruktur der Spektrallinien. Berlin 1925. S. 122ff.
- 2) Walther und Werner Gerlach. Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. Teil. Leipzig 1933.
- 3) W. F. Kraus, Elektrot. u. Maschinenb. **31**. S. 717. 1913.
- 4) W. Burstin, Elektrot. Ztschr. **41**. S. 503. 1920.
- 5) H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. **198**. S. 437. 1924.
- 6) S. H. Anderson und G. G. Kretschmar, Phys. Rev. **26**. S. 33. 1925.
- 7) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. [4] **2**. S. 158. 1900.
- 8) H. Ayrton, The Electric Arc. London 1902.
- 9) W. B. Nottingham, Journ. Inst. Electr. Eng. **42**. S. 12. 1923 und Phys. Rev. **28**. S. 764. 1926.
- 10) H. Th. Simon, Phys. Ztschr. **6**. S. 297. 1905.
- 11) A. Hagenbach und H. Veillon, Phys. Ztschr. **11**. S. 833. 1910.
- 12) W. Ramberg, Ann. d. Phys. [5] **12**. S. 319. 1932.
- 13) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**. S. 266. 1923.
- 14) R. Seeliger und H. Schmick, Phys. Ztschr. **28**. S. 605. 1927.
- 15) R. Seeliger, Phys. Ztschr. **27**. S. 22. 1926.
- 16) T. Kosbahn, Ann. d. Phys. [5] **25**. S. 625. 1936.
- 17) O. Becken u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. [5] **24**. S. 609. 1935.

Anm. b. d. Korr.: Vielleicht kann die von O. Becken und R. Seeliger (17) bei Wolfram mit gekühlter Kathode gefundene Form X damit in Verbindung gebracht werden, daß W beim Abreißbogen nicht in die Gruppe 1 paßt, da hier ebenfalls eine kalte Kathode vorhanden ist.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Dezember 1935)

Die Verdampfungswärmen der ternären Gemische
Von V. Fischer

(Mit 3 Figuren)

Definition der Verdampfungswärmen ternärer Gemische. Es zeigt sich dabei, daß Verdampfungswärmen bei gleichbleibender Zusammensetzung, wie sie bei Zweistoffgemischen gelten, für Dreistoffgemische nicht bestehen. Ableitung der Ausdrücke für die Verdampfungswärmen bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur. Benutzung dieser Ausdrücke zur Berechnung der Mischungswärmen und der Entropieänderungen. Einführung der Mischungswärmen und Entropieänderungen in die Gleichungen zur Berechnung der Gleichgewichtsisobaren und -isothermen.

An anderer Stelle wurde gezeigt¹⁾, wie die Mischungswärmen eines binären Gemisches aus den durch Versuch ermittelten Verdampfungswärmen berechnet werden können. Im nachfolgenden wird beim ternären Gemisch gezeigt, daß sich auch die Entropieänderungen berechnen lassen, wenn die Verdampfungswärmen des Gemisches gegeben sind. Die Kenntnis der Mischungswärmen und der Entropieänderungen ist für die Bestimmung der Gleichgewichtsisobaren und -isothermen erforderlich. Dadurch erlangen die Versuche von Dana²⁾ zur Bestimmung von Verdampfungswärmen eine Bedeutung, die über ihren ursprünglichen Zweck hinausgeht, um so mehr, als eine unmittelbare Messung von Entropieänderungen kaum möglich sein dürfte und die unmittelbare Messung von Mischungswärmen bei tiefen Temperaturen schwer durchführbar ist. Die Ausdehnung der von Dana an Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen durchgeführten Verdampfungsversuche auf andere Zweistoffgemische und ihre Durchführung bei verschiedenen Drucken wäre daher interessant.

Definition der Verdampfungswärmen

Zur Definition der Verdampfungswärmen eines Dreistoffgemisches benutzen wir ein orthogonales Koordinatensystem, bei dem die drei Konzentrationen als Abszissen, die Temperaturen bzw. die Drucke als Ordinaten dargestellt sind. In Fig. 1 ist in einem solchen Diagramm die Gleichgewichtsisobare, in Fig. 2 die Gleich-

1) V. Fischer, Ann. d. Phys. [5] **17**, S. 209. 1933.

2) L. J. Dana, Proc. Amer. acad. of arts and sciences **60**, S. 241. 1925.

gewichtsisotherme eines Dreistoffgemisches wiedergegeben¹⁾. Dabei bedeuten z die Molkonzentrationen. Die Zeiger a , b , c beziehen sich auf die flüssigen, α , β , γ auf die dampfförmigen Bestandteile des Gemisches. m sind die Molekulargewichte, \bar{i} , die Molwerte der Wärmeinhalte im flüssigen und \bar{i}_g im dampfförmigen Zustand. Be-

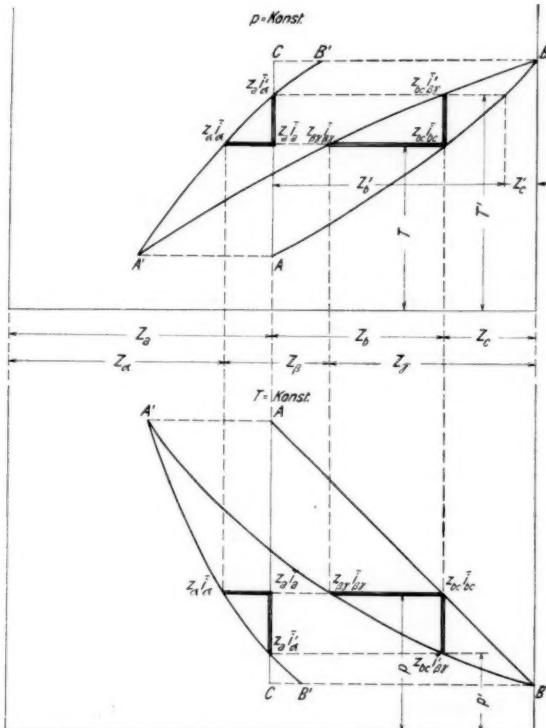


Fig. 1. Gleichgewichtsisobare

Fig. 2. Gleichgewichtsisotherme

zeichnen wir ferner mit i_a , i_b , i_c die Wärmeinhalte je Masseneinheit der Bestandteile im Gemisch, und mit \bar{i}_a , \bar{i}_b , \bar{i}_c die molaren Bestandteile, so gilt:

$$(1) \quad \bar{i}_a = m_a i_a, \quad \bar{i}_b = m_b i_b, \quad \bar{i}_c = m_c i_c$$

1) Fig. 1 ist den Gleichgewichtsisobaren des Sauerstoff-Stickstoff-Argongemisches entnommen. Vgl. V. Fischer, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 423, Fig. 1. 1933. Fig. 2 ist die entsprechende Gleichgewichtsisotherme.

und

$$(2) \quad \bar{i}_f = z_a \bar{i}_a + z_b \bar{i}_b + z_c \bar{i}_c.$$

Setzen wir $z_b + z_c = z_{bc}$ und

$$(3) \quad z_{bc} \bar{i}_{bc} = z_b \bar{i}_b + z_c \bar{i}_c,$$

so können wir (2) auch schreiben:

$$(4) \quad \bar{i}_f = z_a \bar{i}_a + z_{bc} \bar{i}_{bc}.$$

Entsprechendes gilt für das Dampfgemisch. Wir können nun in Figg. 1 und 2 die Zustandspunkte auch durch die zugehörigen Molwerte der Wärmeinhalte bezeichnen.

Die Diagramme in Figg. 1 und 2 bestehen aus je einem Flüssigkeitsast AB der Bestandteile b und c und je einem Flüssigkeitsast AC des Bestandteiles a , sowie aus je einem Dampfast $A'B$ der Bestandteile β und γ und je einem Dampfast $A'B'$ des Bestandteiles α . Dem Vorgang einer Verdampfung des Gemisches bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur entspricht es, wenn wir, ausgehend vom Zustandspunkt $z_{bc} \bar{i}_{bc}$ auf dem Flüssigkeitsast AB , eine Parallele zur Abszissenachse ziehen, die den Dampfast $A'B$ im Zustandspunkt $z_{\beta\gamma} \bar{i}_{\beta\gamma}$ trifft. In der Verlängerung dieser Parallelen liegen die Zustandspunkte $z_a \bar{i}_a$ auf dem Flüssigkeitsast AC und $z_a \bar{i}'_a$ auf dem Dampfast $A'B'$.

Zur Darstellung einer Verdampfung bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Zusammensetzung ziehen wir durch die Zustandspunkte $z_{bc} \bar{i}_{bc}$ und $z_a \bar{i}_a$ je eine Parallele zu den Ordinatenachsen bis zum Schnitt mit dem Dampfast $A'B$ im Zustandspunkt $z_{bc} \bar{i}_{\beta\gamma}$ und dem Dampfast $A'B'$ im Zustandspunkt $z_a \bar{i}'_a$. Wir ersehen daraus, daß für einen bestimmten Wert von z_a nur ein Wertepaar $z_b z_c$ besteht, bei dem durch die Verdampfung die siedende Flüssigkeit vollständig in trocken gesättigten Dampf übergeht. Die Temperatur T' dieses Dampfes ergibt sich als die Ordinate des Schnittpunktes von AC mit $A'B'$. Im Falle eines idealen Gemisches ist dies die Siedetemperatur des Bestandteiles a beim Druck p der Isobare. Bei der Danaschen Versuchsanordnung würde dann die aus dem Bade abgeschiedene Flüssigkeitsprobe im Beharrungszustande, wie Fig. 1 zeigt, eine Zusammensetzung z_a, z'_b, z'_c haben, bei der sie mit dem aus ihr gebildeten Dampf von der Zusammensetzung z_a, z_b, z_c des Bades im Gleichgewicht ist. Es dürfte schwierig sein, die Voraussetzungen für den in den Figg. 1 und 2 dargestellten Sonderfall zu schaffen, für den die Danasche Versuchsanordnung auch bei Dreistoffgemischen anwendbar ist. Für

diese Gemische verlieren die Verdampfungswärmen bei gleichbleibenden Konzentrationen und gleichbleibendem Druck ebenso, wie sich aus Fig. 2 ergibt, bei gleichbleibender Temperatur die Bedeutung, die sie für Zweistoffgemische haben. Zur gleichen Schlußfolgerung führt die Betrachtung der Diagramme, in denen z_h oder z_c konstant sind.

Die Verdampfungswärmen bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur bestehen hingegen, wie Figg. 1 und 2 zeigen, unverändert für Dreistoffgemische. Beim Messen dieser Verdampfungswärmen müssen jedoch gleichzeitig die Konzentrationen des flüssigen und des dampfförmigen Teiles des Gemisches gemessen werden. Bezeichnen wir die molare Verdampfungswärme mit $\bar{r}_{p,T}$, so gilt, vgl. Figg. 1 und 2, unter Beachtung von (4)

$$(5) \quad \bar{r}_{p,T} = (\bar{i}_g - \bar{i}_f)_{p,T}.$$

Den nachfolgenden Ausführungen wollen wir die Verdampfungswärme $\bar{r}_{p,T}$ je Masseneinheit des Gemisches zugrunde legen. Ist i_f der Wärmeinhalt je Masseneinheit des flüssigen und i_g jener des dampfförmigen Gemisches, so wird

$$(6) \quad \bar{r}_{p,T} = (i_g - i_f)_{p,T}.$$

Mit

$$(7) \quad i_f = x_a i_a + x_b i_b + x_c i_c$$

$$(8) \quad i_g = x_a i_a + x_\beta i_\beta + x_\gamma i_\gamma$$

folgt aus (6)

$$(9) \quad \bar{r}_{p,T} = x_a i_a - x_a i_a + x_\beta i_\beta - x_b i_b + x_\gamma i_\gamma - x_c i_c.$$

Wir setzen ferner i für die Wärmeinhalte der reinen Bestandteile und verwenden den Zeiger s für den Siede- bzw. Sättigungs-zustand. Die spezifischen Wärmen bei gleichbleibendem Druck bezeichnen wir mit c_p und die Mischungswärmen mit q . Dann ist

$$(10) \quad i_a = i_{sa} + q_a.$$

Aus (10) erhalten wir weiter¹⁾

$$(11) \quad i_a = i_{sa} + \int_{T_{sa}}^T c_{pa} d T + q_a.$$

Ebenso wird

$$(12) \quad i_a = i_{sa} + \int_{T_{sa}}^T c_{pa} d T + q_a,$$

1) V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 139 u. 140. 1929.

wobei sich die Integrationen bei gleichbleibendem Druck verstehen. Wir können daher in (11) und (12) mittlere spezifische Wärmen $c_{p_{am}}$ und $c_{p_{bm}}$ einführen, die sich z. B. aus den c_p -Isobaren von a in einem c_p, T -Diagramm ergeben. Entsprechende Ausdrücke wie (11) und (12) gelten für b und c . Die Mischungswärmen q_a, q_b, q_c des Dampfes können wir als gering vernachlässigen. Die Mischungswärme je Masseneinheit des flüssigen Gemisches ist

$$(13) \quad q_f = x_a q_a + x_b q_b + x_c q_c.$$

Damit folgt aus (9)

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{p,T} = x_a i_{sa} - x_a i_{sa} + x_\beta i_{s\beta} - x_b i_{sb} + x_\gamma i_{s\gamma} - x_c i_{sc} \\ \quad + (x_a c_{p_{am}} - x_a c_{p_{am}})(T - T_{sa}) \\ \quad + (x_\beta c_{p_{bm}} - x_b c_{p_{bm}})(T - T_{sb}) \\ \quad + (x_\gamma c_{p_{cm}} - x_c c_{p_{cm}})(T - T_{sc}) - q_f. \end{array} \right.$$

Sind die Verdampfungswärme $r_{p,T}$, die Temperatur T des Gemisches und dessen Konzentrationen x durch den Versuch bestimmt, so enthält Gl. (14) außer q_f nur noch Zustandsgrößen der reinen Bestandteile, so daß q_f aus (14) berechnet werden kann.

Einen einfacheren Ausdruck zur Berechnung von q_f erhalten wir auf folgende Weise: Schreiben wir¹⁾

$$(15) \quad r_{fg} = x_a (i_a - i_a) + x_b (i_\beta - i_b) + x_c (i_\gamma - i_c),$$

so bedeutet $-r_{fg}$ die Kondensationswärme je Masseneinheit des Dampfgemisches von der Zusammensetzung x_a, x_β, x_γ , die frei wird, wenn sich aus diesem ein Flüssigkeitsgemisch von der Zusammensetzung x_a, x_b, x_c niederschlägt, bei dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sind.

Der Zusammenhang zwischen r_{fg} und $r_{p,T}$ ist nach (6) und (15), wie eine einfache Rechnung zeigt, gegeben durch

$$(16) \quad r_{p,T} = r_{fg} + (x_a - x_a) (i_a - i_\gamma) + (x_\beta - x_b) (i_\beta - i_\gamma).$$

Setzen wir ferner

$$(17) \quad i_{sa} - i_{sa} = r_a,$$

dann ist r_a die Verdampfungswärme des reinen Bestandteiles a beim Druck p des Gemisches und der diesem Druck entsprechenden Siedetemperatur T_{sa} . Gleicher gilt für r_b und r_c .

Mit (11) und (12) folgt nun unter Beachtung von (17) aus (15) und (16)

1) Vgl. V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 138, Gl. (5). 1929.

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{r}_{p,T} = x_a [r_a + (c_{p\alpha m} - c_{p\alpha m})(T - T_{sa})] \\ \quad \quad \quad + x_b [r_b + (c_{p\beta m} - c_{p\beta m})(T - T_{sb})] \\ \quad \quad \quad + x_c [r_c + (c_{p\gamma m} - c_{p\gamma m})(T - T_{sc})] \\ + x_a - x_a [i_{sa} - i_{sy} + c_{p\alpha m}(T - T_{sa}) - c_{p\gamma m}(T - T_{sc})] \\ + (x_\beta - x_b) [i_{sb} - i_{sy} + c_{p\beta m}(T - T_{sb}) - c_{p\gamma m}(T - T_{sc})] - q_f. \end{array} \right.$$

Aus Gl. (18) können wir wieder die Mischungswärme q_f berechnen.

Berechnung der Entropieänderungen

Besteht Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfgemisch, so gilt für den Bestandteil a , wenn wir die Entropien mit \mathfrak{s} bezeichnen

$$(19) \quad i_a - \mathfrak{i}_a = T(\mathfrak{s}_a - \mathfrak{s}_a).$$

Entsprechende Ausdrücke gelten für b und c .

Unter Berücksichtigung von (19) geht (15) über in ¹⁾

$$(20) \quad \frac{\mathfrak{r}_{p,T}}{T} = x_a(\mathfrak{s}_a - \mathfrak{s}_a) + x_b(\mathfrak{s}_b - \mathfrak{s}_b) + x_c(\mathfrak{s}_c - \mathfrak{s}_c).$$

Bezeichnen wir die Änderung der Entropie im Gemisch mit e , so ist

$$(21) \quad \mathfrak{s}_a = s_a + e_a.$$

Bedeutet R die Gaskonstante, so wird

$$(22) \quad e_a = - A R_a \ln z_a + \mathfrak{d}_a.$$

Der logarithmische Ausdruck in (22) ist als Gibbsches Paradoxon bekannt. Er besteht auch für ein ideales Gemisch, wobei $q_a = 0$ wird. Die Entropieänderung \mathfrak{d}_a tritt bei nicht idealen Gemischen auf.

Aus (21) und (22) ergibt sich weiter

$$(23) \quad \mathfrak{s}_a = s_{sa} + \int_{T_{sa}}^T c_{pa} \frac{dT}{T} - A R_a \ln z_a + \mathfrak{d}_a.$$

Ebenso wird

$$(24) \quad \mathfrak{s}_a = s_{sa} + \int_{T_{sa}}^T c_{pa} \frac{dT}{T} - A R_a \ln z_a + \mathfrak{d}_a.$$

\mathfrak{d}_a sei für das Dampfgemisch vernachlässigbar klein. Führen wir (23) und (24), sowie die entsprechenden Ausdrücke für b und c in (20) ein und setzen

$$(25) \quad \mathfrak{d}_f = x_a \mathfrak{d}_a + x_b \mathfrak{d}_b + x_c \mathfrak{d}_c,$$

1) Vgl. V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53, S. 139, Gl. (19), 1929.

so erhalten wir

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\tau_p, T}{T} = x_a \left[\frac{r_a}{T_{sa}} + (c_{p\alpha m} - c_{p\alpha m}) \ln \frac{T}{T_{sa}} - A R_a \ln \frac{z_a}{z_{sa}} \right] \\ \quad + x_b \left[\frac{r_b}{T_{sb}} + (c_{p\beta m} - c_{p\beta m}) \ln \frac{T}{T_{sb}} - A R_b \ln \frac{z_\beta}{z_{sb}} \right] \\ \quad + x_c \left[\frac{r_c}{T_{sc}} + (c_{p\gamma m} - c_{p\gamma m}) \ln \frac{T}{T_{sc}} - A R_c \ln \frac{z_\gamma}{z_{sc}} \right] \\ \quad + \frac{1}{T} (x_a - x_b) [i_{sa} - i_{s\gamma} + c_{p\alpha m} (T - T_{sa}) - c_{p\beta m} (T - T_{sc})] \\ \quad + \frac{1}{T} (x_\beta - x_c) [i_{s\beta} - i_{s\gamma} + c_{p\beta m} (T - T_{sb}) \\ \quad \quad \quad - c_{p\gamma m} (T - T_{sc})] - \delta_f \end{array} \right.$$

Aus (26) läßt sich, wenn $\tau_{p, T}$ und die Gleichgewichtskonzentrationen, gemessen sind, die Entropieänderung δ_f ebenso berechnen, wie aus (18) die Mischungswärme q_f .

Die Gleichgewichtsisobaren und -isothermen

Nach (10), (21) und (22) können wir (19) auch schreiben:

$$(27) \quad i_a - i_a - T(s_a - s_a) = q_a - T \delta_a + A R_a T (\ln z_a - \ln z_a).$$

Unter Benutzung von (10) bis (12) und (21) bis (24) folgt aus (27) der Ausdruck

$$(28) \quad \frac{\mathfrak{A}_a}{T} - \mathfrak{B}_a \ln T + \mathfrak{C}_a + \ln z_a - \ln z_a = \ln p.$$

Dabei bedeuten¹⁾

$$(29) \quad \mathfrak{A}_a = - \frac{r_a - (c_{p\alpha m} - c_{p\alpha m}) T_{sa} - q_a}{A R_a},$$

$$(30) \quad \mathfrak{B}_a = - \frac{(c_{p\beta m} - c_{p\beta m}) - \delta_a}{A R_a},$$

$$(31) \quad \mathfrak{C}_a = \ln p - \frac{1}{A R_a T_{sa}} [r_a - (c_{p\alpha m} - c_{p\alpha m}) T_{sa} (1 - \ln T_{sa})].$$

Entsprechende Ausdrücke wie (27) bis (31) gelten für die Bestandteile b und c .

Setzen wir

$$(32) \quad \frac{\mathfrak{A}_a}{T} - \mathfrak{B}_a \ln T + \mathfrak{C}_a = \ln p_a.$$

Dann geht Gl. (28) über in²⁾

$$(33) \quad p_a z_a = p z_a.$$

1) Vgl. V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53, S. 142. 1929.

2) Vgl. V. Fischer, Forschung 6, S. 59. 1935.

Ebenso wird

$$(34) \quad p_b z_b = p z_\beta,$$

$$(35) \quad p_c z_c = p z_\gamma.$$

Aus (33) bis (35) ergibt sich ferner

$$(36) \quad p_a z_a + p_b z_b + p_c z_c = p$$

für ein ideales Gemisch gehen die Größen p_a , p_b , p_c in die Sättigungsdrücke p_{sa} , p_{sb} , p_{sc} der reinen Bestandteile a , b , c bei der Temperatur T über¹⁾.

Zur Berechnung der Gleichgewichtsisobaren und -isothermen aus den Gl. (33) bis (36) benötigen wir nach (29) und (30) die Mischungswärmen q_a , q_b , q_c und die Entropieänderungen δ_a , δ_b , δ_c , während die Verdampfungswärmen $r_{p,T}$ nach (18) und (26) die Mischungswärmen q_f und die Entropieänderungen δ_f ergeben. Aus q_f und δ_f müssen wir daher die erstgenannten Werte ermitteln. Wir benutzen dazu die Beziehungen²⁾

$$(37) \quad \left(\frac{\partial q_f}{\partial x_a} \right)_{x_b, p, T} = q_a - q_c,$$

$$(38) \quad \left(\frac{\partial q_f}{\partial x_b} \right)_{x_a, p, T} = q_b - q_c.$$

Führen wir (37) und (38) in (13) ein, so erhalten wir nach einfacher Umformung

$$(39) \quad q_f = x_a \left(\frac{\partial q_f}{\partial x_a} \right)_{x_b, p, T} + x_b \left(\frac{\partial q_f}{\partial x_b} \right)_{x_a, p, T} + q_c.$$

Durch zyklische Vertauschung der Zeiger a , b , c in (39) folgen zwei weitere Gleichungen zur Bestimmung von q_a bzw. q_b .

Um die Werte der in (39) enthaltenen Differentialquotienten zu ermitteln, verwenden wir ein Diagramm mit x_a , x_b , x_c als Abszissen und q_f als Ordinaten. In einem solchen Diagramm, vgl. Fig. 3, sei AB eine Kurve der q_f bei gleichbleibendem x_b . Ist die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Temperatur im Bereich der Zustandspunkte A und B vernachlässigbar gering, so bestimmt die Tangente in einem Punkte C

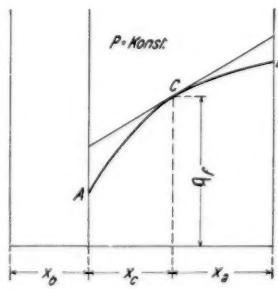


Fig. 3. q_f -Kurve

1) V. Fischer, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 422. 1933.

2) V. Fischer, Helv. Phys. Acta 6. S. 43, Gl. (12). 1933.

der Kurve $A B$ den zu C gehörigen Wert des Differentialquotienten $\left(\frac{\partial q_f}{\partial x_a}\right)_{x_b, p, T}$. In gleicher Weise ergibt sich aus einem Diagramm, in dem x_a konstant ist, $\left(\frac{\partial q_f}{\partial x_b}\right)_{x_a, p, T}$. Kennen wir die beiden Differentialquotienten, so läßt sich aus (39) q_e berechnen. Ebenso finden wir q_a und q_b . Auch diese Werte können in Diagrammen gleich Fig. 3 dargestellt werden.

Für die Entropieänderungen gilt

$$(40) \quad d_f = x_a \left(\frac{\partial d_f}{\partial x_a} \right)_{x_b, p, T} + x_b \left(\frac{\partial d_f}{\partial x_b} \right)_{x_a, p, T} + d_e$$

und es ergibt sich die Berechnung von d_e , d_a und d_b wie jene für die Mischungswärmen.

Die Messung von $r_{p, T}$ ist daher so durchzuführen, daß bei den einzelnen Versuchsreihen immer eine Konzentration des Flüssigkeitsgemisches dieselbe bleibt.

Mit den gefundenen Kurven der q_a , q_b , q_e und d_a , d_b , d_e können wir unter Benutzung eines Diagramms, dessen Abszissen z_a , z_b , z_e sind, und unter Zuhilfenahme eines zeichnerischen Verfahrens, das analog dem für Zweistoffgemische ist¹⁾, aus den Gl. (33) bis (36) die Gleichgewichtsisobaren und -isothermen berechnen.

1) V. Fischer, Forschung 6. S. 64. 1935.

Berlin-Johannisthal, Pietschkerstr. 13.

(Eingegangen 14. Januar 1936)

**Über die Einzelwirkungen bei Ionenstößen
mit Resonanzverstimmung
(H^+ , H_2^+ , He^+ → He , Ne , Ar)**

Von Franz Wolf

(Mit 5 Figuren)

Inhalt: I. Qualitative Versuche: 1. Streuung; 2. Ionisation; 3. Umladung. — II. Quantitative Versuche über die Umladung: 1. Bemerkungen zur Meßmethode; 2. Meßergebnisse; 3. Diskussion der Ergebnisse: a) Umladungsquerschnitt und Wirkungsquerschnitt; b) Zum Verlauf der Umladungskurven; c) Zur Frage der Dissoziation. — Zusammenfassung.

In meiner letzten Veröffentlichung¹⁾ konnte ich Messungen des gesamten Wirkungsquerschnitts von Edelgasen gegenüber verschiedenen Ionen mitteilen für einige Fälle, in denen Resonanzverstimmung vorliegt, d. h. bei denen Ionisierungsenergie der beschossenen Gasmoleküle und Neutralisationsenergie der Strahlionen voneinander verschieden sind. Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts über der Ionengeschwindigkeit zeigt hierbei stets denselben Charakter, ein Minimum bei mittlerer Geschwindigkeit, schwachen Anstieg gegen große und steileren Anstieg gegen die kleinsten Geschwindigkeiten hin. Dieses Verhalten läßt sich im Einklang mit einigen anderen experimentellen Erfahrungen sowie auch mit der theoretischen Erwartung dadurch erklären, daß gegen kleinste Geschwindigkeiten die elastische Streuung sich in wachsendem Maß geltend macht, während mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit die Umladung den Hauptanteil an der Gesamtwirkung zu übernehmen beginnt.

Die vorliegende Arbeit versucht, die verschiedenen Anteile am gesamten Wirkungsquerschnitt bei derartigen Ionenstößen mit Resonanzverstimmung einzeln zu verfolgen. In erster Linie handelt es sich dabei um ein genauereres Studium der Umladungsvorgänge. Ich habe bereits früher²⁾ die Methodik angegeben, die es mir ermög-

1) Ann. d. Phys. [5] 24. S. 527. 1936; im folgenden kurz als „WQ-Arbeit“ bezeichnet.

2) Ann. d. Phys. [5] 23. S. 627. 1935; im folgenden kurz als „Ann. II“ bezeichnet.

licht, neben dem Wirkungsquerschnitt in derselben Versuchsanordnung nach einigen Änderungen auch den Umladungsquerschnitt zu untersuchen. Dieses Verfahren wurde auch jetzt wieder angewandt. Doch ließ sich durch eine kleine Verbesserung des Auffängers seine früher nur geringere Zuverlässigkeit wesentlich erhöhen, so daß die Ergebnisse jetzt im ganzen untersuchten Geschwindigkeitsbereich gut brauchbar sind.

Neben diesen eigentlichen Umladungsmessungen habe ich noch einige mehr qualitative Proben auf Umladung sowie auf Streuung und Ionisation gemacht, die zum Teil schon in der letzten Veröffentlichung erwähnt wurden. Die Besprechung dieser Versuche soll der genaueren Behandlung der Umladung vorangehen.

I. Qualitative Versuche

1. Streuung

Über die prinzipiellen Eigenschaften der Streuung liegen bereits so viele Erfahrungen vor, daß wenig Zweifel besteht, was neue Versuche bringen werden. Zur Begründung sei kurz an die bisherigen Kenntnisse von diesen Vorgängen erinnert. Schon klassische Rechnungen¹⁾ zeigen, daß Streuung von Ionen durch Gasmoleküle hauptsächlich unter sehr kleinen Winkeln gegen die Strahlrichtung stattfindet, und daß sich der Vorgang auf um so kleinere Winkel zusammenzieht, zu je größeren Strahlgeschwindigkeiten man übergeht. Da man praktisch stets auf die Verwendung von Strahlbündeln endlicher Dicke angewiesen ist, läßt sich ein gesamter Streuquerschnitt experimentell überhaupt nicht ermitteln, sondern man erfaßt stets nur einen Bruchteil unter größeren Winkeln gestreuter Partikel, dessen Betrag von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt. Nur mittels dieser meßbaren Streumenge sind die Streuerscheinungen überhaupt nachweisbar. Sie muß wachsen, wenn man entweder bei gegebener Versuchsanordnung die Strahlgeschwindigkeit fortgesetzt vermindert, oder aber wenn man bei fester Geschwindigkeit den direkten Strahl enger und enger eingrenzt. Beide Erscheinungen sind in großem Umfang nachgewiesen. Die erste drückt sich in allen bisher gemessenen Kurven von Wirkungsquerschnitten gegenüber Ionen²⁾ deutlich aus. Man findet stets gegen kleine Geschwindigkeiten hin einen ziemlich steilen Anstieg der Gesamt-

1) H. S. W. Massey u. R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. A. 142, S. 142. 1932; N. F. Mott u. H. S. W. Massey, „The Theorie of Atomic Collisions“, Clarendon Press, Oxford 1933.

2) Wegen diesbezüglicher Literatur vgl. z. B. die WQ-Arbeit.

wirkung, der zweifellos der Zunahme des erfaßten Streuanteils zu verdanken ist. Um ganz sicher zu gehen, haben Ramsauer, Kollath und Lilienthal¹⁾ für den Stoß von Protonen gegen verschiedene Gase auch mittels der zweiten Abhängigkeit, durch Veränderung der Spaltweiten ihrer Wirkungsquerschnittsanordnung das Vorhandensein von Streuvorgängen unmittelbar nachgewiesen. Ferner konnte Rostagni²⁾ in einer speziell hierauf gerichteten Untersuchung bei den Stoßvorgängen $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$, $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{Ne}$, $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ durch Anwendung verschieden enger Öffnungen Streuanteile feststellen und die erwartete Abhängigkeit von Blendenöffnung und Geschwindigkeit deutlich nachweisen.

Nachdem die experimentelle Untersuchung zahlreicher Einzelfälle, teils mit Resonanzverstimmung, teils mit starker Resonanz, stets zu den gleichen Ergebnissen über das Auftreten und das Verhalten der Streuung führte, in guter Übereinstimmung gleichzeitig mit der theoretischen Erwartung, darf wohl als sicher gelten, daß man es mit einer ganz allgemeinen Erscheinung zu tun hat. Sicher beruhen demnach die Anstiege der neuen Wirkungsquerschnittskurven meiner WQ-Arbeit bei kleinen Geschwindigkeiten ebenfalls auf dem Hervortreten der Streuung. Hierfür spricht auch schon der dort durchgeführte Vergleich einzelner Kurven mit solchen, die Jordan³⁾ mit engeren Blenden gemessen hat, wenn diese auch leider nicht zu kleineren Geschwindigkeiten als 200 Volt hinabreichten.

Trotz dieser Hinweise habe ich mich — mehr im Sinne einer Kontrolle — wenigstens in einem der in der WQ-Arbeit untersuchten Fälle durch unmittelbare Versuche vom Verhalten der Streuung überzeugt. Es handelt sich um den Stoßvorgang $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$, der im folgenden besonders interessiert. Daß hierbei nicht eine Dissoziation des H_2^+ -Ions zu Störungen Anlaß gibt, wird sich später herausstellen (II. 3. c.). Zur Untersuchung der Streuung wurde der Wirkungsquerschnitt des Ar in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der H_2^+ -Ionen erstens gemessen mittels meiner früher beschriebenen Versuchsanordnung⁴⁾, bei der die Auffangekäfige mit rechteckigen Öffnungen von $14 \times 6 \text{ mm}^2$ versehen waren. Bei einer zweiten, analogen Meßreihe ersetzte ich die hintere Austrittsblende

1) C. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, Ann. d. Phys. [5]. 8. S. 709. 1931.

2) A. Rostagni, Atti Acc. Sc. di Torino 70. S. 472. 1935.

3) E. B. Jordan, Phys. Rev. 47. S. 467. 1935.

4) Ann. d. Phys. [5] 23. S. 285. 1935; im folgenden kurz als „Ann. I“ bezeichnet.

des vorderen Käfigs durch eine engere, kreisrunde Öffnung von nur 4,5 mm Durchmesser. Bei dem weiten rechteckigen Spalt können Streuvorgänge selbst in dem günstigsten Fall, daß sie in einer senkrecht auf der Spaltrichtung stehenden Ebene erfolgen, nur dann bemerkt werden, wenn sie unter Winkeln größer als etwa 5° gegen die Strahlrichtung stattfinden. Die enge Kreisblende scheidet aber alle diejenigen gestreuten Ionen aus, die um etwa $3,5^\circ$ und mehr aus ihrer früheren Richtung abgelenkt sind. Die hiermit gemessenen Wirkungsquerschnitte müssen also, wenn Streuvorgänge mitspielen, größer ausfallen als die vorigen, und zwar immer deutlicher, zu je kleineren Geschwindigkeiten man übergeht.

Die Fig. 1 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Die ausgezogene Kurve stellt den Verlauf des Wirkungsquerschnitts dar,

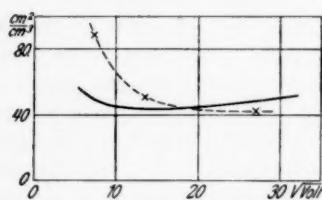


Fig. 1. Streuung bei $H_2^+ \rightarrow Ar$

kleinsten Geschwindigkeiten fast bis zum doppelten Wert, und zeigt damit an, daß wirklich auch hier Streuung in der erwarteten Weise eine Rolle spielt. — Die gestrichelte Kurve liegt übrigens im ganzen Bereich systematisch etwas zu tief, weil der Ionenstrahl die sehr enge Kreisblende nahe dem Rand des Feldes infolge der dort verringerten magnetischen Feldstärke nicht mehr zentral trifft. Man erkennt dies auch in der Abbildung an der zu niedrigen Lage des Meßpunktes bei 27 $\sqrt{\text{Volt}}$. Würde man die ganze Kurve entsprechend nach oben rücken, so käme der Einfluß der Streuung noch stärker zum Ausdruck.

2. Ionisation

Die Frage, wie weit bei den hier behandelten Stoßvorgängen Ionisation des Gases durch die Strahlionen an der Gesamtwirkung beteiligt ist, habe ich ebenfalls für den Fall $H_2^+ \rightarrow Ar$ untersucht. Die Meßmethode war dieselbe, mittels deren ich in Ann. II den ionisierenden Querschnitt des He gegenüber He^+ -Ionen bestimmte. Während in jenem Fall strenger Resonanz eine zwar kleine, aber mit wachsender Strahlgeschwindigkeit deutlich zuneh-

den die normale Anordnung mit weiten Blenden liefert, und der bereits in der WQ-Arbeit veröffentlicht ist. Die Punkte der gestrichelten Kurve sind Mittelwerte von Wirkungsquerschnittsmessungen, die mittels der engen Blende erhalten wurden. Tatsächlich erhebt sich die zweite Kurve hoch über die erste, bei

mende Ionisation quantitativ feststellbar war, zeigten sich bei dem jetzt untersuchten Stoßvorgang mit Resonanzverstimmung überhaupt keine meßbaren Mengen freier Elektronen. Es tritt keinerlei merkliche Ionisierung des Ar-Gases auf, und zwar gilt dies sowohl für die verhältnismäßig kleine Geschwindigkeit von 180 Volt als auch besonders für die extrem große von 1035 Volt. Mit Rücksicht auf die nicht sehr große Empfindlichkeit des Verfahrens möchte ich danach vorsichtig annehmen, daß der ionisierende Querschnitt des Ar gegenüber H_2^+ -Ionen im ganzen Geschwindigkeitsgebiet von 0 bis etwas über 1000 Volt mindestens nicht größer ist als $0,2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Er spielt demnach sicher als Anteil des gesamten Wirkungsquerschnitts, der sich in der Größenordnung von $50 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ bewegt, eine völlig untergeordnete Rolle.

Man kann diese Feststellung übrigens dazu verwenden, um sich auch für die anderen in der WQ-Arbeit behandelten Stoßvorgänge wenigstens ein grobes Bild von der Beteiligung der Ionisation zu machen. Die Rechnungen von Massey und Smith (a. a. O.), die sich in rohester Annäherung zu bewähren scheinen, liefern die Unterlagen dazu. Danach läßt sich erstens abschätzen, daß das Einsatzpotential der Ionisation für alle anderen genannten Stoßvorgänge größer sein muß als gerade das für $H_2^+ \rightarrow Ar$, hauptsächlich wegen der größeren Ionisierungsspannungen von He und Ne. Zweitens sollte bei allen fraglichen Prozessen die Ionisierungsausbeute oberhalb des Einsatzpotentials roh dieselbe Größe haben. Da nun für $H_2^+ \rightarrow Ar$ die Ausbeute in dem oben betrachteten Geschwindigkeitsbereich jedenfalls verschwindend klein ist und man sogar vermuten möchte, daß das Einsatzpotential unterhalb 1000 Volt überhaupt noch nicht erreicht wird, ist anzunehmen, daß auch in den anderen Fällen die Ionisation bei den untersuchten Geschwindigkeiten völlig bedeutungslos bleibt. Ihr Anteil am Wirkungsquerschnitt wird wahrscheinlich auch hier vernachlässigbar klein sein.

3. Umladung

Qualitative Versuche über die Beteiligung der Umladung an den gesamten Wechselwirkungen habe ich anlässlich der ersten Probemessungen der WQ-Arbeit für den Stoßvorgang $H_2^+ \rightarrow He$ ausgeführt. Hierzu dienten Wirkungsquerschnittsmessungen mittels der gewöhnlichen Methode von Ann. I, die jedoch ähnlich dem Vorgehen von Ramsauer, Kollath und Lilienthal (a. a. O.) unter zweierlei Bedingungen angewandt wurde. Die Auffangkäfige der Anordnung, von denen der vordere die durch das Gas beeinflußten, der hintere — gleichzeitig an einem zweiten Elektrometer ablesbar

— die unbeeinflußt gebliebenen Strahlteilchen auffängt, waren bei einer ersten Meßreihe stets beide auf demselben Potential gehalten. Bei einer zweiten Reihe blieb der hintere Käfig ständig um 10 Volt positiv gegen den vorderen. Wenn nun der Strahl auf seiner Bahn im Gas durch Umladung langsame positive Ladungen erzeugt, so verbleiben diese im ersten Fall jeweils in dem Käfig, in dem sie entstanden sind. Eine einwandfreie Wirkungsquerschnittsmessung kommt zustande. Im zweiten Fall aber werden infolge Felddurchgriffs aus dem hinteren Käfig, wenigstens nahe seiner Eingangsoffnung, langsame positive Ladungen abgesaugt und in den vorderen Käfig getrieben, der dadurch eine zu große Menge scheinbar beeinflußter Strahlteilchen anzeigt. Die falsche Mitwirkung der durch Umladung entstandenen langsamten Ladungen hat also in diesem zweiten Fall eine Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts zur Folge.

Dieser Versuch wurde bei den Strahlgeschwindigkeiten von 120 und 740 Volt durchgeführt, wobei die Messungen mit und ohne Feld stets zeitlich unmittelbar aufeinander folgten, so daß sie recht zuverlässig vergleichbar sind. Tab. 1 zeigt die Mittel der jeweils aus mehreren Einzelbestimmungen hervorgehenden Wirkungsquerschnitte in cm^2/cm^3 . Der kleine Unterschied der mit und ohne Feld

Tabelle 1

Pot.-Diff. des hinteren gegen den vorderen Käfig	Wirkungsquerschnitt bei	
	120 Volt	740 Volt
0	5,8	8,4
+ 10 Volt	6,1	9,6

erhaltenen Querschnitte bei 120 Volt überschreitet wohl kaum die Meßunsicherheit, der größere bei 740 Volt dagegen ist sicher reell. Man muß daraus schließen, daß Umladung bei 120 Volt, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maß auftritt. Dagegen muß sie bei 740 Volt schon eine recht deutliche Rolle spielen. Dieses Anwachsen der Umladungsausbeute mit der Strahlgeschwindigkeit wird auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit Protonen¹⁾, sowie nach den theoretischen Überlegungen von Massey und Smith gerade erwartet.

Quantitative Aussagen über den Umladungsquerschnitt ermöglichen solche Messungen natürlich nicht. Ich möchte — wegen der dort gefundenen Unsicherheiten — auch davon absehen, die in

1) C. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, a. a. O.; F. Goldmann, Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 460. 1931; R. Döpel, Naturwiss. **19**. S. 179. 1931; H. Bartels, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 373. 1932.

Ann. II wiedergegebenen Meßpunkte für $H_3^+ \rightarrow He$ hierzu heranzuziehen. Wenn man aber die obigen Zahlenwerte mit entsprechenden vergleicht, die Ramsauer, Kollath und Lilienthal für die Umladung von H_3 und Ar durch Protonen erhielten, — ein solcher Vergleich ist berechtigt, da die Bedingungen einigermaßen ähnlich sind, — so scheint es, daß der Umladungsquerschnitt des He gegenüber H_3^+ auch bei 740 Volt doch noch recht klein bleibt. Diese Feststellung wird später von Interesse sein (II. 3. c.).

Prinzipiell könnte übrigens eine scheinbare Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts bei Anlegen des genannten Feldes auch noch dadurch entstehen, daß umgekehrt langsame freie Elektronen aus dem vorderen Käfig in den hinteren gezogen werden. Da aber nach allen bisherigen Erfahrungen (vgl. auch den vorigen Abschnitt) Ionisationsvorgänge in dem betrachteten Geschwindigkeitsbereich, sofern sie überhaupt auftreten, größtenteils selten sind als die Umladung, und da die benutzte Meßmethodik an sich recht unempfindlich auf die fraglichen Vorgänge reagiert, so halte ich die Möglichkeit einer Täuschung durch Elektronen, selbst wenn man deren größere Beweglichkeit beachtet, für ausgeschlossen¹⁾. Ferner wäre denkbar, daß die langsamsten positiven Teilchen nicht durch Umladung, sondern dadurch entstehen, daß H_3^+ -Ionen bei Zusammenstößen mit He in ihre Bestandteile dissoziieren, wobei störende Protonen gebildet werden. Wenn die Möglichkeit der Dissoziation auch durchaus besteht, so zeigen doch spätere Überlegungen (II. 3. c.), daß die beim Zusammenstoß entstehenden Protonen fast mit unveränderter Geschwindigkeit weiterlaufen. Sie können daher im zweiten Fall der angegebenen Meßmethodik durch das nur kleine Bremsfeld zwischen den Käfigen nicht merklich beeinflußt werden. Eine Änderung des Wirkungsquerschnitts bei Anlegen des Feldes ist also auf diesem Wege nicht möglich.

II. Quantitative Versuche über die Umladung

1. Bemerkungen zur Meßmethode

Die Messung von wirklichen Umladungsquerschnitten geschah wieder mittels der in Ann. II beschriebenen Versuchsanordnung, die die im Gasraum entstehenden langsamsten Ladungen mittels einer kleinen Potentialdifferenz auf einen Schutzringkondensator hinauszieht. Die Meßelektrode dieses Kondensators ist ein abseits vom

1) Eine unmittelbare experimentelle Entscheidung wie bei Ramsauer, Kollath und Lilienthal, ob auch Elektronen auftreten, ist mit meiner Anordnung nicht möglich, da die Eingänge zum vorderen und hinteren Käfig vollkommen gleich ausgestaltet sind.

Strahl angeordneter, diesem parallel laufender dünner Draht, der „Meßdraht“, dessen wirksame Länge dadurch bestimmt wird, daß nach dem Schutzringprinzip weitere, auf gleichem Potential befindliche Drahtstücke, die „Schutzdrähte“, ihn über seine Enden hinaus nach beiden Seiten fortsetzen. Diese in mancher Beziehung unvollkommene Anordnung war früher gewählt worden, um trotz Mangels an Raum in der für Wirkungsquerschnittsmessungen gebauten Apparatur gleichzeitig auch ein einigermaßen zuverlässiges Bild von den Umladungsvorgängen erhalten zu können, was für den Stoß $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$ auch gelang. Allerdings zeigte die Anordnung — ohne Schaden für die damals daraus gezogenen Schlüsse — den Mangel, daß die erhaltenen Umladungsquerschnitte quantitativ offensichtlich zu groß ausfielen, besonders bei kleinsten Strahlgeschwindigkeiten, wo zur Vermeidung von Störungen durch den direkten Strahl das Arbeiten mit unvollständiger Sättigung am Schutzringkondensator nötig war.

Der Hauptgrund für diesen Mangel schien mir damals in der Unmöglichkeit zu liegen, die Länge der Meßstrecke, deren Kenntnis für die Auswertung maßgebend ist, im Käfiginnern wirklich genau zu bestimmen. Rostagni¹⁾ vermutet außerdem beim Vergleich seiner Messungen mit den meinigen, daß die Anordnung meiner Elektroden zu einer Feldverzerrung im Schutzringkondensator in dem Sinne führt, daß trotz der Schutzdrähte die wirksame Strecke gegenüber der theoretisch zu erwartenden vergrößert wird. Nach sorgfältiger Überprüfung der Maßverhältnisse des Kondensators scheint mir aber ein solcher Einfluß, wenn überhaupt, so nur eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen. Rostagni betont ferner, daß die aus dem Gasraum herausgezogenen langsamten Ionen beim Auftreffen auf den Meßdraht Elektronen auslösen könnten, was ebenfalls einen zu großen Umladungsquerschnitt vortäuschen würde. Obwohl diese Erscheinung nach Rostagnis eigenen Erfahrungen²⁾ an blanken Messing- und Kupferoberflächen tatsächlich eine erhebliche Rolle spielen muß, dürfte auch ihr Einfluß im vorliegenden Fall nicht zur Erklärung der gefundenen Abweichungen ausreichen, da alle Teile des Aufängers berußt sind. Auch Rostagni kommt schließlich zu dieser Ansicht.

Ein anderer Punkt hat sich inzwischen als entscheidend wichtig für ein zuverlässiges Arbeiten des Schutzringkondensators herausgestellt. Wie schon in Ann. II. erwähnt wurde, machen die gedrungene Anordnung und die völlig geschlossene Form des gesamten auffangen-

1) A. Rostagni, *Ricerca scientifica* VI. 2. Nr. 5—6; *Ann. d. Phys.* [5] 24. S. 543. 1935.

2) A. Rostagni, *Ztschr. f. Phys.* 88. S. 55. 1934.

den Systems es sehr schwierig, bei dessen Zusammenbau die vorschriftsmäßige Stellung des Meßdrahts und der ihn verlängernden Schutzdrähte in dem berußten und gekrümmten Auffangekäfig mit Sicherheit zu treffen bzw. ihre gegenseitige Lage zuverlässig zu kontrollieren. Um Störungen aus dieser Richtung möglichst auszuschließen, habe ich mit aller Sorgfalt eine neue Justierung vorgenommen mit dem Erfolg, daß die Überhöhung der Meßwerte beträchtlich zurückging. Während nach den Bemerkungen des vorigen Abschnitts bei exakter Elektrodenanordnung die wahre Meßstrecke der geometrisch erwarteten sehr nahe gleichkommen dürfte, muß die Ursache für die unerwartete Größe der früheren Umladungswerte nach den letzten Erfahrungen hauptsächlich darin gesehen werden, daß damals infolge kleiner, kaum erkennbarer seitlicher Versetzungen der drei Auffangdrähte gegeneinander das auffangende Feld zu weit ausgriff.

Die Besserung wirkt sich hauptsächlich auf diejenigen Meßwerte aus, die — bei kleiner Strahlgeschwindigkeit — mit unvollständiger Sättigung gewonnen werden müssen. Während die Kurve des Umladungsquerschnitts für $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$ an der Stelle, wo die Messungen mit voller und unvollständiger Sättigung aneinanderstoßen, einen Sprung von etwa $15 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ mache, zeigt sich bei den im folgenden wiedergegebenen neuen Versuchen nichts mehr dergleichen. Ich habe aber den Einfluß des Arbeitens mit unvollständiger Sättigung auf die Zuverlässigkeit überdies auch experimentell geprüft am Fall des $\text{He}_3^+ \rightarrow \text{Ar}$ bei der Geschwindigkeit von 600 Volt, die ausreicht, um derartige Messungen mit solchen bei voller Sättigung unmittelbar zu vergleichen. Man findet das Ergebnis dieses Versuchs in die Fig. 2 bei $24,5 \sqrt{\text{Volt}}$ eingetragen. Die einfachen Ringe bedeuten Messungen mit voller, die Ringe mit Punkt solche mit unvollständiger Sättigung. Der Mittelwert der ersten Wertegruppe liegt bei $48,1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, der der zweiten bei $50,9 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Das Arbeiten mit unvollständiger Sättigung bedingt jetzt also nur noch um knapp $3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ zu große Werte, was für später zum Zweck quantitativer Beurteilung festgehalten sei. — Weniger deutlich hat sich die Neujustierung auf die Umladungsmessungen mit voller Sättigung ausgewirkt. Wie sich im folgenden durch Vergleich mit den Ergebnissen der WQ-Arbeiten und anderer Autoren zeigen wird, fallen sie noch immer etwas größer aus als die gesamten Wirkungsquerschnitte, denen sie als deren Anteile naturgemäß höchstens gleich werden dürfen. Die eingangs erwähnten Gründe mögen hier doch noch störend mitspielen. Wenn man diese Eigentümlichkeit aber für das folgende im Gedächtnis behält, so bedeutet sie mehr eine

Unschönheit, sie kann jedoch die interessanten Schlüsse nicht stören, die sich aus dieser mit einfachen Mitteln aus einer Wirkungsquerschnittsapparatur umgeformten Anordnung über die Umladungsvorgänge ziehen lassen.

2. Meßergebnisse

Der Umladungsquerschnitt wurde in Abhängigkeit von der Ionen geschwindigkeit zwischen etwa 30 und 1030 Volt für folgende Stoßvorgänge gemessen:

1. $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$
2. $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$
3. $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ar}$
4. $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ne}$.

Für den Stoß $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ar}$, der in der WQ-Arbeit nicht behandelt ist, kamen, mehr im Sinn einer Kontrolle, nur drei Geschwindigkeiten

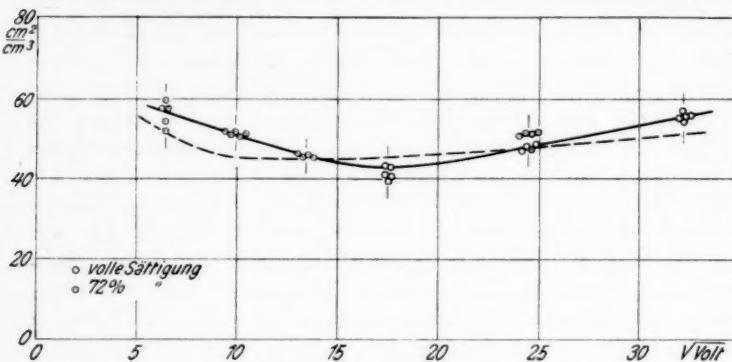


Fig. 2. Umladungsquerschnitt bei $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$

zur Untersuchung. In den Figg. 2 bis 5 sind die Ergebnisse in cm^2/cm^3 bei 1 mm Druck und 0°C des beschossenen Gases über der Ionengeschwindigkeit ($\sqrt{\text{Volt}}$) aufgetragen. Der Grad der bei den verschiedenen Geschwindigkeiten angewandten Sättigung ist durch verschiedenartige Punkte gekennzeichnet. Jeder Einzelpunkt wurde wie früher nur aus zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen bei verschiedenen Gasdrucken gewonnen. Die Punkte geben so einen Einblick in die Genauigkeit der Einzelbestimmung. Zum Zweck einer Kontrolle der Reproduzierbarkeit erfolgten die Messungen auch nicht in der regelmäßigen Reihenfolge der Abszissen, sondern die verschiedenen Geschwindigkeiten kamen wieder durcheinander zur Untersuchung. Die Abszisse, die jeder Punktgruppe gemeinsam ist,

wird durch kleine senkrechte Striche angegeben. Um den Vergleich der verschiedenen Kurven zu erleichtern, sind die Abszissen- wie die Ordinatenmaßstäbe in allen vier Bildern gleich gewählt.

Streng genommen geben die nach der Methodik von Ann. II. gewonnenen Kurven der Abbildungen gar nicht den reinen Um-

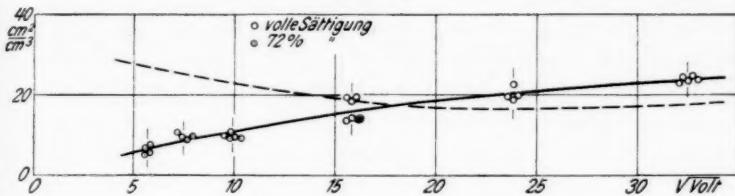


Fig. 3. Umladungsquerschnitt bei $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$

ladungsvorgang selbst an, sondern sie bedeuten die Summe aus umladendem und ionisierendem Querschnitt. Man müßte also erst noch die Ionisationswirkung von den Kurvenordinaten abziehen, um die wahren Umladungsquerschnitte zu erhalten. Der vorangehende Abschnitt I, 2 hatte aber gezeigt, daß der ionisierende Querschnitt

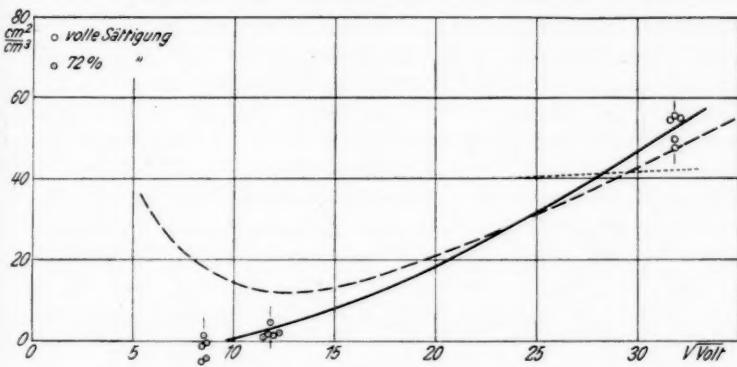


Fig. 4. Umladungsquerschnitt bei $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ar}$

für die in der WQ-Arbeit behandelten Stoßvorgänge im fraglichen Geschwindigkeitsgebiet verschwindend klein bleibt. Außerdem ist für den jetzt ferner untersuchten Stoß $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ar}$ von Goldmann (a. a. O.) nachgewiesen, daß selbst bis hinauf zu der Protonengeschwindigkeit von 4000 Volt keinerlei Ionisation beobachtet wird. Man darf daher in den hier behandelten Fällen die Kurvenordinaten unbedenklich auch als wahre Umladungsquerschnitte ansprechen.

Die gestrichelten Linien in den Abbildungen bedeuten die gesamten Wirkungsquerschnitte für die betreffenden Vorgänge. Für die Figg. 2, 3 und 5 sind sie meiner WQ-Arbeit entnommen. Die über den ganzen Bereich der Fig. 4 verlaufende Wirkungsquerschnittskurve entstammt den Messungen von Ramsauer, Kollath und Lilienthal, während das fein gestrichelte Kurvenstück bei großen Geschwindigkeiten für denselben Vorgang von Jordan (a. a. O.) gemessen ist. Ein Vergleich von Wirkungsquerschnitt und Umladungsquerschnitt bei großen Geschwindigkeiten zur Kontrolle der Zu-

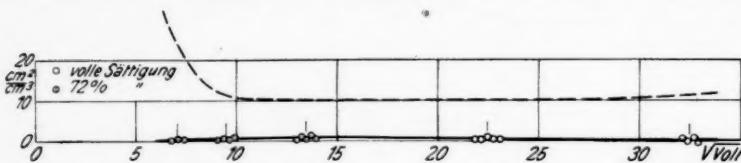


Fig. 5. Umladungsquerschnitt bei $H_2^+ \rightarrow Ne$

verlässigkeit der Umladungsmessungen zeigt im Fall der Figg. 2 und 3, daß die bei Sättigung gewonnenen Umladungsquerschnitte, wie schon im vorigen Abschnitt angekündigt wurde, tatsächlich fälschlich noch etwas größer ausfallen als meine gesamten Wirkungsquerschnitte. Etwa im selben Maße liegen die Umladungspunkte für $H^+ \rightarrow Ar$ in Fig. 4 bei großen Geschwindigkeiten oberhalb der Wirkungsquerschnittskurve von Ramsauer, Kollath und Lilienthal, während sich Jordans Kurve weder mit ihren Wirkungsquerschnittsmessungen noch mit den meinigen für die Umladung einigermaßen zur Deckung bringen läßt. Gleichzeitig sei hier bemerkt, daß auch die von Goldmann zwischen 1500 und 4000 Volt gemessene Umladungskurve für $H^+ \rightarrow Ar$ schlecht mit der meinigen wie mit der Wirkungsquerschnittskurve von Ramsauer, Kollath und Lilienthal zusammenpaßt. Sie verläuft ziemlich viel tiefer als die Verlängerung unserer Kurven. — Bei $H_2^+ \rightarrow Ne$ in Fig. 5 endlich, wo im Gegensatz zu oben der Umladungsquerschnitt überraschend weit unterhalb des gesamten Wirkungsquerschnitts liegt, muß eine Besonderheit vorliegen, auf die später noch ausführlich einzugehen sein wird.

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Umladungsquerschnitt und Wirkungsquerschnitt

Zunächst ist festzuhalten, daß, wenn man von der Ausnahme des Stoßes $H_2^+ \rightarrow Ne$ vorläufig absieht, bei großen Geschwindigkeiten Umladungsquerschnitt und Wirkungsquerschnitt nahezu zusammen-

fallen. Die Abweichung ist etwa dieselbe wie bei dem in Ann. II. untersuchten Vorgang $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$. Deshalb scheint auch hier die Annahme berechtigt, daß in dem Geschwindigkeitsgebiet, in dem die Wirkungsquerschnittsmessung keinen merklichen Streuanteil mehr verzeichnet, die gesamte beobachtete Wechselwirkung praktisch aus Umladungsvorgängen besteht.

Diese Feststellung deckt sich durchaus mit den theoretischen Erwartungen, und es war berechtigt, in der WQ-Arbeit die Wirkungsquerschnitte bei großen Geschwindigkeiten einfach als Umladungsquerschnitte aufzufassen und unter dem Gesichtspunkt des Kallmann-Rosenschen Resonanzprinzips zu diskutieren. Tatsächlich wird bei dem Stoß $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ (Fig. 2), dessen Resonanzverstimmung sich mit 0,34 Volt extrem klein ergab¹⁾, der große Wirkungsquerschnitt ganz im Sinn dieses Prinzips durch außerordentlich starke Umladung hervorgerufen. Und wenn an der Wirkungsquerschnittskurve für $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$ gegenüber den Erwartungen reichlich große Ordinaten festgestellt waren, so kann man jetzt wirklich behaupten, die Umladung ist in diesem Fall unerwartet groß (Fig. 3). Andererseits bedeutet auch gerade die jetzt gefundene Abweichung zwischen Gesamtwirkung und Umladung bei $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ne}$ (Fig. 5) nur eine Bekräftigung der Feststellung der WQ-Arbeit, daß, sobald Neon beteiligt ist, viel kleinere Ausbeuten gefunden werden, als man nach der Resonanzvorstellung erwarten möchte.

Mit der genauen Kenntnis der Umladung könnten nun auch die im Abschnitt II, 3. der WQ-Arbeit gezogenen Schlüsse über die Streuung bei kleinen Geschwindigkeiten, für die damals genaue Unterlagen fehlten, verbessert werden. Dies würde zwar die Zahlenwerte der Tabellen ändern. Die dort gefundenen Abhängigkeiten von den Massen der Stoßpartner aber würden erhalten bleiben.

b) Zum Verlauf der Umladungskurven

Über die zu erwartende Abhängigkeit des Umladungsquerschnitts von der Strahlgeschwindigkeit geben die Rechnungen von Massey und Smith Auskunft. Danach existiert im Fall der vorliegenden Stoßvorgänge mit Resonanzverstimmung für die Umladung ein Einsatzpotential bei endlicher Strahlenergie. Von ihm ab soll der Querschnitt mit wachsender Geschwindigkeit langsam bis zu einem Optimum ansteigen, um dann wieder abzufallen. Dieses Maximum ist allerdings nach den bisherigen Erfahrungen bei größeren als den hier

1) Die Resonanzverstimmung war definiert durch $A = E_n - E_i$. Dabei ist E_n die vom Strahlion bei der Neutralisation abgegebene, E_i die vom getroffenen Gasatom bei der Ionisation aufgenommene Energie.

untersuchten Geschwindigkeiten zu erwarten. Messungen bei diesen großen Geschwindigkeiten sind geplant.

Die gemessenen Kurven zeigen beim ersten Überblick durchaus keinen einheitlichen Charakter, sie scheinen zum Teil mit der Voraus- sage völlig im Widerspruch zu stehen. Dies gilt vor allem für den Stoß $H_2^+ \rightarrow Ar$ (Fig. 2), den ich als ersten von den behandelten Vorgängen untersuchte. Der Umladungsquerschnitt folgt hier im ganzen Bereich ungefähr dem Wirkungsquerschnitt. Von einem Absinken gegen kleine Geschwindigkeiten hin kann keine Rede sein, vielmehr steigt die Kurve nach Durchlaufen eines flachen Minimums gerade bei kleinsten Strahlgeschwindigkeiten wieder deutlich an. — Dieses Ergebnis war so überraschend, daß ich seinen Grund zunächst wieder in einer Unzuverlässigkeit des Meßverfahrens suchte. Die angestellten Proben haben mich aber überzeugt, daß die Erscheinung doch wohl reell sein muß. Ich prüfte nämlich die Brauchbarkeit der Apparatur erstens dadurch, daß ich, wie schon im Abschnitt II, 1 angegeben wurde, gerade zu diesem Zweck die Werte, die sie bei Anwendung voller und unvollständiger Sättigung liefert, bei ein und derselben Geschwindigkeit von 600 Volt ($24,5 \sqrt{V}$ olt in Fig. 2) miteinander verglich. Der Unterschied betrug kaum $3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Da nach allem Bisherigen auch die mit voller Sättigung gewonnenen Werte etwas zu groß sind, so wäre demnach die Kurve der Fig. 2 bei den größeren Geschwindigkeiten um einen kleinen Betrag, vielleicht um $4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, bei den kleinen, unterhalb $15 \sqrt{V}$ olt, aber um etwa $3 + 4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ zu senken. Diese Korrektur würde den Charakter der Kurve nicht ändern.

Zweitens überzeugte ich mich vom einwandfreien Arbeiten der Anordnung dadurch, daß ich unmittelbar nachher auch andere Stoßvorgänge untersuchte, die dann durchaus keine Besonderheiten sondern wirklich das erwartete Verhalten lieferten. So sinkt die Kurve für $He^+ \rightarrow Ar$ (Fig. 3) mit abnehmender Geschwindigkeit völlig regelmäßig ab und scheint bei kleiner Strahlenenergie tatsächlich ein Einsatzpotential der Umladung anzuzeigen. Wenn man beachtet, daß auch hier die Ordinaten in ähnlicher Weise zu senken wären wie oben, mag dieser Einsatz — roh geschätzt — in der Gegend von 30 Volt liegen. — Ebenso entspricht bei $H^+ \rightarrow Ar$ (Fig. 4) das Verhalten der Umladung durchaus der Erwartung. Ein steiler Abfall gegen kleinere Geschwindigkeiten hin, den man schon aus der Wirkungsquerschnittskurve voraussagen möchte, ist tatsächlich vorhanden. Natürlich wird der genaue Kurvenverlauf durch die wenigen Messungen, die ich für diesen Fall durchführte, nicht streng festgelegt. Aber der Charakter ist zweifellos der gezeichnete.

Unter Berücksichtigung der wieder vorzunehmenden Senkung der Ordinaten deuten die Messungen auf ein oberhalb 100 Volt liegendes Einsatzpotential. Allerdings schlossen Ramsauer und Kollath¹⁾ auch unterhalb von 100 Volt noch auf einen endlichen, wenn auch kleinen Umladungsquerschnitt. Es läßt sich einstweilen nicht entscheiden, welche Feststellung das Richtige trifft. Denn einerseits ist mein Verfahren zur Prüfung solcher Feinheiten zu ungenau, andererseits sind auch die Ergebnisse von Ramsauer und Kollath nur auf sehr indirektem Wege aus Streumessungen gewonnen.

Völlig überraschend verhält sich die Umladung wieder bei $H_2^+ \rightarrow Ne$ (Fig. 5). Während die Gesamtwirkung im ganzen Bereich nirgends kleiner wird als $10 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, bleibt der Umladungsquerschnitt durchweg außerordentlich klein. Daß die Kurve bei geringen Geschwindigkeiten etwas höher liegt, röhrt wohl wieder von den zu großen Werten bei Messung mit unvollständiger Sättigung her. Ich glaube nicht, daß dort wirklich etwa ein flaches Maximum zu suchen wäre. — Auch dieses Ergebnis weckte wieder Bedenken gegen die Meßanordnung. Doch muß es zu Recht bestehen. Denn ich habe unmittelbar nach diesen Messungen ohne die geringste Änderung an der in Betrieb befindlichen Apparatur zur Kontrolle auch Neonionen in den Meßraum geschickt und den Umladungsquerschnitt für $Ne^+ \rightarrow Ne$ bei mehreren Geschwindigkeiten bestimmt. Ganz große Werte kamen heraus, die nach Vergleich mit Rostagnis Ergebnissen²⁾ sowie mit den meinigen für $He^+ \rightarrow He$ durchaus für richtig gehalten werden müssen. Danach kann an der Realität der obigen Kurve für $H_2^+ \rightarrow Ne$ nicht gezweifelt werden.

Sucht man die Meßergebnisse nun auch quantitativ mit der Theorie zu vergleichen, so fällt das Ergebnis sehr unbefriedigend aus. Massey und Smith geben eine — hauptsächlich für Protonen gedachte — rohe Abschätzung der Größe des Einsatzpotentials an, wonach dies proportional dem Produkt $M \Delta^2 r^2$ sein sollte. M bedeutet die reduzierte Masse, Δ die Resonanzverstimmung und r einen Mindestabstand der Kerne beim Stoß, der in erster Annäherung gleich dem gaskinetischen Kernabstand gesetzt werden darf. Rechnet man nach dieser Vorschrift, so erhält man Verhältniszahlen für die Einsatzpotentiale, die nicht einmal die Reihenfolge der beobachteten einhalten und sich in dieser verkehrten Reihenfolge um mehrere Zehnerpotenzen voneinander unterscheiden. Das einzige Interessante ist, daß für $H_2^+ \rightarrow Ar$ wegen der sehr

1) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **17**. S. 755. 1933.

2) A. Rostagni, Nuovo Cim. **12**. S. 134. 1935.

kleinen Resonanzverstimmung auch ein extrem niedriges Einsatzpotential vorausgesagt wird. Es wäre hiernach denkbar, daß die Umladungskurve der Fig. 2 doch in dem nicht mehr untersuchten Bereich plötzlich steil abfällt und die Achse noch bei einer von Null verschiedenen Geschwindigkeit trifft. Aus den Meßergebnissen läßt sich nicht entscheiden, ob dies zutrifft, oder ob die Kurve wegen der sehr kleinen Resonanzverstimmung gar schon einem endlichen Umladungsquerschnitt bei der Geschwindigkeit Null zustrebt, wie man dies für den Fall der strengen Resonanz kennt. Die außerordentlich großen Ordinaten und die Richtung der Kurve bei den kleinsten untersuchten Geschwindigkeiten möchten fast das letztere vermuten lassen.

c) *Zur Frage der Dissoziation*

Einen schwerwiegenden Einwand kann man gegen die bisherigen Überlegungen noch erheben, nämlich den, daß die betreffenden Umladungsmessungen möglicherweise durch Dissoziation der H_2^+ -Ionen in H und H^+ gestört werden. In der Tat zeigen Versuche von Dempster¹⁾, daß eine solche Dissoziation des H_2^+ bei Zusammenstoß mit He-Atomen wirklich statthat. Wenn dies auch in Ar-Gas der Fall ist, so wäre denkbar, daß die dabei entstehenden freien Protonen den seitlichen Meßdraht des Umladungsauffängers treffen und so einen größeren Umladungsquerschnitt vortäuschen, als man ihn allein aus den durch wirkliche Umladung entstandenen langsamen Ar^+ -Ionen bestimmen würde. Vielleicht könnten auf diese Weise die unerwartet großen Ordinaten der Umladungskurve für $H_2^+ \rightarrow Ar$ bei kleinen Geschwindigkeiten erklärt werden.

Um über solche Möglichkeiten klar zu sehen, braucht man vor allem die Dissoziationsarbeit für H_2^+ . Sie ist mittels einer Kreisprozeßbetrachtung berechenbar als der Unterschied zwischen Dissoziationsarbeit des H_2 in 2 H (4,4 Volt) plus Ionisierungsarbeit eines H zu H^+ (13,54 Volt) und der Ionisierungsarbeit des H_2 zu H_2^+ (15,34 Volt)²⁾. Man erhält so als notwendigen Arbeitsaufwand zur Trennung von H_2^+ in H und H^+ 2,6 Volt. Dieser recht kleine Betrag könnte tatsächlich immer leicht aus der kinetischen Energie der H_2^+ -Ionen entnommen werden. Dies gilt auch, wenn man beachtet, daß nach klassischen Vorstellungen nur ein Bruchteil der gesamten kinetischen Energie beim Stoß in innere Arbeit der

1) A. J. Dempster, Phil. Mag. 3. S. 115. 1927.

2) Zahlenwerte nach W. de Groot u. F. M. Penning in Hdb. d. Phys. 23. 1.

Partner umgewandelt werden kann. Diese Bruchteile betragen, um sie gleich für den Stoß von H_2^+ gegen alle drei leichteren Edelgase anzugeben, im Fall des

$$\begin{aligned} H_2^+ &\rightarrow \text{He } 0,66, \\ &\rightarrow \text{Ne } 0,91, \\ &\rightarrow \text{Ar } 0,95, \end{aligned}$$

reichen also bei Strahlenergien oberhalb von 30 Volt längst aus, um die Dissoziation zu ermöglichen.

Trotzdem scheint mir die Umladungskurve bei $H_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ nicht durch das Mitwirken von Dissoziationsprodukten bei der Ladungsbestimmung am Meßdraht gefälscht zu sein aus folgenden Gründen: Erstens muß man annehmen, daß auch die Ausbeute an dissoziierenden Stößen genau wie diejenige für die Umladung mit wachsender Strahlenergie zunimmt. Das bezweifelte Kurvenstück bei $H_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ steigt aber gerade mit abnehmender Strahlenergie an. Zweitens bedeutet das geringe Dissoziationspotential von 2,6 Volt, daß die Bruchstücke auch nach dem Stoß noch einen großen Teil ihrer gesamten kinetischen Energie mit sich führen. Das geringe Ansaugepotential des Schutzringkondensators ist daher nicht imstande, sie auf den Meßdraht zu lenken, es sei denn, daß die Teilchen schon durch den Stoß selbst zufällig gerade in die Richtung auf ihn zu geschleudert würden. Gegen diesen letzten Vorgang sprechen aber wieder die Erfahrungen von Dempster (a. a. O.) für $H_2^+ \rightarrow \text{He}$, sowie auch diejenigen von Holzer¹⁾ für $H_2^+ \rightarrow H_2$, aus denen jeweils hervorgeht, daß die Bruchstücke nach dem dissoziierenden Stoß ohne wesentliche Richtungsänderung weiterfliegen. Drittens könnte man schließlich, falls Dissoziation die Umladungsmessung bei $H_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ stören sollte, auch erwarten, daß dasselbe bei dem Stoßvorgang $H_2^+ \rightarrow \text{Ne}$ eintritt. Die Kurven müßten dann ähnlichen Charakter zeigen. In Wirklichkeit sind sie aber grundverschieden voneinander. — Nach diesen Überlegungen scheint mir sicher, daß die großen Ordinaten der Kurve von Fig. 2 für $H_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ allein durch Umladung und nicht durch etwaige Dissoziationsvorgänge bedingt sind. Über solche kann sie offenbar überhaupt nichts aussagen.

Nun muß man aber weiter beachten, daß im Gegensatz zur Umladungsmessung das Meßverfahren für den gesamten Wirkungsquerschnitt jeden Dissoziationsvorgang unbedingt verzeichnen wird. Denn wenn auch die geladenen Bruchstücke nach dem Stoß ohne wesentliche Änderung von Geschwindigkeit und Richtung weiter-

1) R. E. Holzer, Phys. Rev. 36. S. 1204. 1930.

fliegen mögen, so führt doch die eingetretene Massenänderung sofort zu einer Bahn mit verändertem Kreisradius im Magnetfeld. Die Teilchen müssen im vorderen Käfig der Meßanordnung hängen bleiben und verraten so die eingetretene Dissoziation. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, Aussagen über Dissoziationsvorgänge zu machen, indem man jeweils die Umladungskurve mit der der Gesamtwirkung vergleicht. Für den Stoßvorgang $H_2^+ \rightarrow Ar$ war festgestellt, daß Umladungsquerschnitt und Wirkungsquerschnitt im wesentlichen miteinander identisch sind. Daraus folgt jetzt, daß bei $H_2^+ \rightarrow Ar$ keine erhebliche Dissoziation des H_2^+ stattfinden kann. Dagegen unterscheiden sich die entsprechenden Kurven für den Vorgang $H_2^+ \rightarrow Ne$ (Fig. 5) außerordentlich stark voneinander. Man darf daher annehmen, daß hier neben ganz geringer Umladung vor allem starke Dissoziation des H_2^+ auftritt. Die Fig. 5 scheint sogar den zu erwartenden Anstieg der Dissoziationsausbeute mit wachsender Strahlgeschwindigkeit richtig zu enthalten. Man muß sich nur daran erinnern, daß der im Wirkungsquerschnitt gleichzeitig enthaltene Streuanteil mit zunehmender Geschwindigkeit bis auf Null absinkt. — Die Übersicht wird schließlich durch die Erfahrung von Dempster vervollständigt, daß auch der Stoß $H_2^+ \rightarrow He$ unter Dissoziation des H_2^+ verläuft. Hiermit im Einklang steht der aus qualitativen Versuchen im Teil I, 3 der vorliegenden Arbeit gezogene Schluß, daß die Umladung bei diesem Vorgang gering bleibt. Offenbar besteht auch hier der Wirkungsquerschnitt zum größeren Teil aus Dissoziation und nur zum geringeren aus Umladung.

Diese ganzen Feststellungen scheinen übrigens auch durchaus einleuchtend, wenn man sich die Energieverhältnisse für die verschiedenen Möglichkeiten vergegenwärtigt. Die Tab. 2 zeigt die Resonanzverstimmung Δ in Volt für die betreffenden Umladungsvorgänge (vgl. die WQ-Arbeit). Das Minuszeichen zeigt an, daß in jedem Fall die bei der Neutralisation des Strahlions freierwerdende Energie nicht hinreicht, um das getroffene Gasatom zu ionisieren, sondern es muß noch jeweils der Betrag Δ aus der kinetischen Energie hinzugeliefert werden, damit überhaupt Umladung zustande kommt. Für die Dissoziation des Strahlions in H und H^+ müßten nach oben 2,6 Volt aus der kinetischen Energie aufgebracht werden.

Tabelle 2

Stoßvorgang	Δ Volt
$H_2^+ \rightarrow Ar$	- 0,34
$H_2^+ \rightarrow Ne$	- 6,13
$H_2^+ \rightarrow He$	- 9,13

Nun gehen im Einklang mit dem Kallmann-Rosen schen Resonanzprinzip offenbar immer nur diejenigen Stöße mit erheblicher Ausbeute vor sich, die von gar keiner oder doch nur von einer möglichst geringen Aufnahme oder auch Abgabe kinetischer Energie begleitet sind. Daher ist für $H_2^+ \rightarrow Ar$ viel eher Umladung unter Aufwendung von nur 0,34 Volt als Dissoziation unter Verbrauch von 2,6 Volt zu erwarten. Die Stöße $H_2^+ \rightarrow Ne$ und $H_2^+ \rightarrow He$ dagegen werden viel leichter unter Verbrauch von nur 2,6 Volt zur Dissoziation des H_2^+ führen, als daß zur Umladung 6,13 bzw. 9,13 Volt aus der kinetischen Energie aufgenommen werden. Dies ist aber genau dasselbe Verhalten, das die Versuche oben ergeben hatten. — Aus den gleichen Überlegungen geht übrigens auch noch hervor, was bisher ganz außer Betracht gelassen war, daß nämlich eine Dissoziation in zwei neutrale H-Atome unter gleichzeitiger Ionisation des getroffenen Gasatoms, also eine Dissoziation unter Umladung in jedem der drei Fälle unwahrscheinlicher ist als die reine Umladung. Denn hierzu müßte jedesmal noch außer dem Energiebetrag Δ die Dissoziationsarbeit aus der kinetischen Energie entnommen werden.

Zusammenfassung

I. Qualitative Versuche zur allgemeinen Orientierung über die Einzelanteile am Wirkungsquerschnitt bei Ionenstößen mit Resonanzverstimmung liefern folgende Ergebnisse:

1. Durch Blendenänderung zeigt sich, daß der von der Wirkungsquerschnittsanordnung erfaßte Anteil der Streuung auch für $H_2^+ \rightarrow Ar$ mit wachsender Strahlgeschwindigkeit so abfällt, wie man es auf Grund bisheriger Erfahrungen erwartet. Das prinzipielle Verhalten der Streuung scheint bei allen Ionenstoßvorgängen dasselbe zu sein. (I, 1.)

2. Bei dem Stoß $H_2^+ \rightarrow Ar$ läßt sich bis hinauf zu Geschwindigkeiten oberhalb 1000 Volt keinerlei merkliche Ionisation des Ar durch die Strahlionen nachweisen. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß dasselbe auch für andere hier in Frage gezogene Stöße gilt. (I, 2.)

3. Für den Stoß $H_2^+ \rightarrow He$ wird mittels der Wirkungsquerschnittsanordnung der Nachweis erbracht, daß bei kleinen Geschwindigkeiten nur geringe, bei großen aber merkliche Umladung stattfindet, was mit der Erwartung im Einklang steht. (I, 3.)

II. Mittels meiner schon früher für Umladungsuntersuchungen benutzten Anordnung werden nach einer kleinen Verbesserung (II, 1) die Umladungsquerschnitte für die Stoßvorgänge $He^+, H_2^+, H^+ \rightarrow Ar$ und $H_2^+ \rightarrow Ne$ in Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit zwischen etwa 30 und 1030 Volt gemessen (II, 2) mit folgenden Ergebnissen:

1. Der Vergleich dieser Kurven mit den in meiner vorigen Arbeit veröffentlichten Wirkungsquerschnittskurven bekräftigt allgemeine Schlüsse, die dort mehr versuchsweise aus den Wirkungsquerschnitten über die Rolle der Streuung und der Umladung gezogen waren. (II, 3a.)

2. Im einzelnen zeigen die gemessenen Umladungskurven sehr verschiedenen Charakter. Nur die Stoße $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$ und $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ar}$ liefern den theoretisch erwarteten Kurvenverlauf, d. h. erst bei endlicher Strahlgeschwindigkeit einsetzende Umladung, deren Ausbeute von da ab mit der Geschwindigkeit monoton anwächst. (II, 3b.)

3. Der Umladungsquerschnitt für $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ bleibt im ganzen untersuchten Bereich sehr groß und etwa gleich dem Wirkungsquerschnitt. Er wächst mit diesem gegen kleinste Geschwindigkeiten hin sogar noch an. Es läßt sich nicht entscheiden, ob die Kurve entsprechend der sehr kleinen Resonanzverstimmung von nur 0,34 Volt noch bei allerkleinsten Geschwindigkeiten plötzlich steil zu einem endlichen Einsatzpotential abfällt oder ob sie, was der gemessene Verlauf eher anzudeuten scheint, wie in den Fällen strenger Resonanz auch schon einem endlichen Umladungsquerschnitt bei der Geschwindigkeit Null zustrebt. (II, 3b.)

4. Bei dem Stoß $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ne}$ bleibt der Umladungsquerschnitt im ganzen untersuchten Geschwindigkeitsbereich außerordentlich klein. (II, 3b.)

5. Durch Vergleich der Umladungsquerschnitte mit den Wirkungsquerschnitten ergibt sich, daß im Fall $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}$ keine Dissoziation auftritt. Dagegen muß der Stoß $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ne}$ unter starker Dissoziation der H_2^+ -Ionen ablaufen. Das letztere gilt nach Erfahrungen von Dempster, sowie nach meinen qualitativen Versuchen im Teil I, 3 auch für $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}$. (II, 3c.)

6. Diese Verschiedenheit im Auftreten der Umladung und der Dissoziation läßt sich aus den jeweiligen Energieverhältnissen verstehen. Immer derjenige Vorgang spielt sich mit erheblicher Ausbeute ab, der die geringste Umsetzung kinetischer Energie in innere Arbeit erfordert. (II, 3c.)

Wieder danke ich aufs beste der Helmholtz-Gesellschaft für vielfache Unterstützung, sowie der Linde-A.-G. für die bereitwillige Schenkung der benutzten Edelgase.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 17. Januar 1936)

**Bemerkungen zu der Arbeit
der Herren M. Le Blanc und G. Wehner
„Über die Gold-Kupfer-Legierungen“
Von W. Broniewski und K. Wesołowski**

Vor einigen Monaten haben die Herren Le Blanc und Wehner¹⁾ Bemerkungen zu unseren Arbeiten²⁾ über Gold-Kupfer-Legierungen veröffentlicht. Die Veranlassung zu diesen Bemerkungen bildete wohl unsere Feststellung, daß die Herren Le Blanc und Wehner³⁾ für die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer Legierung, welche der Mischung Au_2Cu_3 entspricht, fast das zweifache desjenigen Wertes gefunden haben, welcher von Herrn Grube und seinen Mitarbeitern⁴⁾ angegeben wurde. Den weiteren Anlaß bildete wohl der Umstand, daß die Resultate der letzterwähnten Forscher durch die Ergebnisse unserer Forschungen grundsätzlich bestätigt wurden, wogegen es uns nicht gelungen ist, die Resultate der Herren Le Blanc und Wehner mit den unsrigen in Einklang zu bringen.

Die Unterschiedlichkeit ihrer Resultate erklären nun die Herren Le Blanc und Wehner mit der von ihnen angewandten, außerordentlich genauen Ausglühung der Legierung. Und zwar fand die Kühlung in ihrer Arbeit mit einer Geschwindigkeit von 136° pro Woche (680° im Laufe von 5 Wochen) statt.

In der Arbeit des Herrn Grube und seiner Mitarbeiter erfolgte indessen die Kühlung der Legierung mit einer Geschwindigkeit von 42° pro Woche (360° im Laufe von 60 Tagen).

In unserer Arbeit wurde schließlich der Einfluß der verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten erforscht, wobei die kleinste Geschwindigkeit 34° pro Woche (200° innerhalb 1000 Std.) betrug.

Die Geschwindigkeit der Kühlung der Gold-Kupfer-Legierung während ihrer Umwandlung war demnach in den Arbeiten der Herren Le Blanc und Wehner dreimal größer wie in den Arbeiten des Herrn Grube und viermal größer wie in unserer Arbeit. Dieser

1) M. Le Blanc u. G. Wehner, Ann. d. Phys. [5] 23, S. 570. 1935.

2) W. Broniewski u. K. Wesołowski, Annales de l'Academie des Sciences Techniques à Varsovie 1, S. 44. 1935.

3) M. Le Blanc u. G. Wehner, Ann. d. Phys. [5] 14, S. 481. 1932.

4) G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel u. W. Weber, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 201, S. 41. 1931.

Umstand mußte naturgemäß einen geringeren Grad der Ausglühung zur Folge haben.

Es ist wohl anzunehmen, daß die Herren Le Blanc und Wehner versäumt haben, die obige einfache Rechnung durchzuführen, bevor sie zu ihrer abfälligen Beurteilung der wissenschaftlichen Arbeiten über weniger genau ausgeglühte Legierungen gelangt sind; sonst würde ja diese abfällige Beurteilung den Ausdruck einer zwar schätzenswerten, aber doch zu scharfen Selbstkritik bilden. Denn aus unseren Forschungen über den Einfluß der Ausglühung auf die Eigenschaften der Kupfer-Gold-Legierungen geht hervor, daß die von den Herren Le Blanc und Wehner angewandte thermische Bearbeitung — obwohl sie weniger genau war wie in den beiden anderen Arbeiten — als hinreichend zu bezeichnen ist. Aus diesem Grunde sind die abweichenden Resultate ihrer Arbeit nur Meßfehlern zuzuschreiben, und insbesondere betrifft dies die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Legierung Au_2Cu_3 , sowie der thermoelektrischen Fähigkeiten der Verbindungen.

Warszawa, Metallurgisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 30. Januar 1936)

Bemerkungen zu vorstehender Erwiderung

Von M. Le Blanc und G. Wehner

Die vorstehende Erwiderung geht an dem Kernpunkt unserer Bemängelung der Arbeit der Herren Broniewski und Wesołowski völlig vorbei. Diese bezog und bezieht sich darauf, daß niemals bei ihren Versuchen eine Gleichgewichtseinstellung abgewartet, und niemals der Versuch eines Beweises dafür gemacht wurde. Wie in unserer Arbeit und in früheren Arbeiten des einen von uns mit anderen Mitarbeitern ausführlich dargelegt worden ist, liegt der Beweis für stabile Gleichgewichtszustände darin, daß die Erhitzungs- und Abkühlungskurven bei einem sehr langsamem Temperaturgang sich decken. Weder die Erhitzungskurven allein noch die Abkühlungskurven allein geben darüber beweiskräftigen Aufschluß. Daraus geht schon hervor, daß die vorstehende Erwiderung, die nur von Abkühlungsgeschwindigkeiten spricht, gänzlich ohne Beweiskraft ist.

Auf einige charakteristische Einzelheiten der Erwiderung müssen wir noch kurz eingehen. Bei Erwähnung der Arbeit des Herrn Grube und seiner Mitarbeiter wird die langsame Abkühlungsgeschwindigkeit von 360° im Laufe von 60 Tagen hervorgehoben, aber vergessen anzugeben, daß ihre Erhitzungsgeschwindigkeit von 10° in 25 Min., wie wir in unserer Arbeit auf der ersten Seite bemerkt haben, nach unseren Messungen zu groß war, so daß keine Gleichgewichtszustände erreicht werden konnten.

Wenn ferner die Herren Broniewski und Wesołowski Stellen aus unserer Arbeit zitieren, so müssen wir bitten, die Zitate nicht unvollständig zu geben. Sie zitieren: „Und zwar fand die Kühlung in ihrer Arbeit mit einer Geschwindigkeit von 136° pro Woche (680° im Laufe von 5 Wochen) statt.“ Wie nebenbei bemerkt sei, glauben die Herren durch Vergleich dieser Abkühlungsgeschwindigkeit mit der von Herrn Grube und ihrer eigenen, die nach ihren Angaben wesentlich langsamer gewesen sind, beweisen zu können (wenn wir sie recht verstehen), daß diese letzteren Einstellungen dem Gleichgewicht näher gewesen sein müssen als die unsrigen, welche Beweisführung ja, wie wir vorhin betont haben, grundsätzlich verfehlt ist. — Wie lautet nun aber die Stelle in unserer Arbeit bei vollständiger Zitierung? Sie lautet folgendermaßen auf S. 492: „Bei den soeben beschriebenen Messungen von getemperten Legierungen wurde aus-

gegangen von abgeschreckten Stäben, die — unter Hochvakuum in schwer schmelzbares Glas eingeschmolzen — einige Tage auf 700° erhitzt¹⁾ und dann im Verlauf von 5 Wochen auf Zimmertemperatur langsam abgekühlt worden waren. Ob durch diese Behandlung die Bildung der Verbindungen vollständig beendet war, zeigte sich erst, wenn die Stäbe in die Meßapparatur eingebaut waren und bei etwa 200° längere Zeit konstant gehalten wurden. Hier trat oft noch eine Zunahme der Leitfähigkeit ein, woraus hervorgeht, daß die Umwandlung trotz der langen Abkühlungszeit von 5 Wochen noch nicht vollständig war. Diese nachträgliche Zunahme der Leitfähigkeit war besonders groß bei Legierung 40.“

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, war die Abkühlung im Verlauf von 5 Wochen lediglich eine Vorbehandlung vor der eigentlichen, noch lange dauernden Temperung.

Wie schwierig es ist, um zu stabilen Gleichgewichtszuständen gerade bei den Gold-Kupferlegierungen zu kommen, und wie man dabei zu verfahren hat, ist auf den nachfolgenden Seiten unserer Abhandlung ausführlich dargelegt worden. Die Herren Broniewski und Wesołowski haben von unseren Erfahrungen und Vorschriften keinen Gebrauch gemacht. Die Unterstellung, daß die abweichenden Resultate unserer Arbeit Meßfehlern zuzuschreiben sind, müssen wir zurückweisen.

1) Diesen Tatbestand darf man nicht willkürlich fortlassen!

Leipzig, 18. Februar 1936.

(Eingegangen 19. Februar 1936)

